

## PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XLI.

*I. Die Energie der Wogen und des Windes;  
von H. von Helmholtz.*

(Aus den Sitzungsber. der phys.-math. Cl. d. K. preuss. Acad. d. Wiss.  
zu Berlin vom 17. Juli 1890; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

In meiner Mittheilung an die Academie vom 25. Juli 1889 habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass eine ebene Wasserfläche, über die ein gleichmässiger Wind hinfährt, sich in einem Zustande labilen Gleichgewichts befindet, und dass die Entstehung von Wasserwogen wesentlich diesem Umstande zuzuschreiben ist. Ebenda habe ich hervorgehoben, dass der gleiche Vorgang sich auch an der Grenze verschiedenen schwerer und aneinander entlang gleitender Luftschichten wiederholen muss, hier aber viel grössere Dimensionen annehmen könne, und ohne Zweifel bei den unregelmässig eintretenden meteorologischen Erscheinungen eine wesentliche ursächliche Bedeutung hat.

Die Wichtigkeit dieser Vorgänge hat mich veranlasst die Verhältnisse der Energie und ihre Vertheilung zwischen Luft und Wasser noch eingehender zu untersuchen, zunächst allerdings immer noch in der Beschränkung auf stationäre Wellen, bei denen die Bewegungen der Wassertheilchen nur parallel einer senkrechten Ebene, in der die Coordinaten  $x$  vertical, die  $y$  horizontal verlaufen, vor sich gehen. Da wir aber auch dieses beschränktere Problem zunächst nur durch Herstellung convergenter Reihen lösen können, deren höhere Glieder zwar an Grösse schnell abnehmen, aber ziemlich verwickelte Form darbieten: so bleiben Schlüsse, die man nur aus der Kenntniss der ersten grössesten Glieder solcher Reihen gezogen hat, nothwendig immer beschränkt auf

Wellen von geringen Höhen, und lassen die Richtigkeit mancher wichtiger Verallgemeinerungen zweifelhaft erscheinen.

Mehrere dieser Schwierigkeiten haben sich umgehen lassen dadurch, dass es mir gelang die Gesetze der stationären geradlinigen Wellen auf ein Minimalproblem zurückzuführen, in welchem die potentielle und actuelle Energie der bewegten Flüssigkeiten die zu variirenden Grössen bilden. Aus diesem Variationsproblem lassen sich allgemeingültig mehrere Schlüsse über das Abnehmen und Zunehmen der Energie und die Unterschiede stabilen und labilen Gleichgewichts der Wasseroberfläche herleiten.

In theoretischer Beziehung trat hierbei eine einigermaassen neue Aufgabe ein, insofern es sich um den Unterschied stabilen und labilen Gleichgewichts nicht mehr von ruhenden, sondern von dauernd bewegten, aber in stationärer Bewegung begriffenen Massen handelte. Zwar sind schon einige Beispiele dieses Unterschiedes gelegentlich behandelt worden, wie bei der Rotation eines festen Körpers um die Axe des grössten oder kleinsten Trägheitsmomentes, und bei der Rotation eines flüssigen schweren Ellipsoides. Aber ein allgemeines Princip, wie es für ruhende Körper in der Forderung gegeben ist, dass das stabile Gleichgewicht ein Minimum der potentiellen Energie erfordert, ist für bewegte Systeme noch nicht aufgestellt worden.

Die folgenden Untersuchungen führen auf solche Formen, die übrigens auch als Verallgemeinerungen derjenigen Sätze angesehen werden können, die ich aus den allgemeinen Bewegungsgleichungen von Lagrange in ihrer Anwendung auf die Bewegungen „polycyklischer“<sup>(1)</sup> Systeme hergeleitet habe.

### § 1.

Der Minimalsatz für stationäre Wellen bei constant bleibenden Strömungsmengen.

Ich stelle wieder, wie in meiner vorjährigen Arbeit die Geschwindigkeitscomponenten  $u, v$  der Wassertheilchen während einer wirbelfreien Bewegung durch die Gleichungen dar:

$$(1) \quad u = - \frac{\partial \psi}{\partial y} = \frac{\partial q}{\partial x}, \quad v = \frac{\partial \eta}{\partial x} = \frac{\partial q}{\partial y}.$$

1) Kronecker u. Weyerstrass, Journ. für Mathem. 97. p. 118. 1884.



Ich setze wieder, so weit nicht ausnahmsweise das Gegentheil ausdrücklich ausgesprochen wird, voraus, dass das Coordinatensystem der  $x, y$  als ruhend gegen die Wellen genommen wird,  $x$  vertical, (der Regel nach aufwärts positiv),  $y$  horizontal. Auf diese Coordinaten bezogen ruht also die Wellenfläche, während die beiden Flüssigkeiten an ihr stationär entlang strömen. Die Wellencurve wird als periodisch angesehen von der Wellenlänge  $\lambda$ . Andererseits wird die strömende Flüssigkeit begrenzt gedacht durch zwei Horizontalebene, deren Gleichungen sind:

$$(1_a) \quad x = H_1 \quad \text{und} \quad x = -H_2.$$

Dem entsprechend bezeichne ich auch die übrigen Grössen, die sich auf diejenige Flüssigkeit beziehen, die auf der Seite der positiven  $x$  liegt, mit dem Index 1, die auf der Seite der negativen  $x$  dagegen mit dem Index 2.

Die Wellenlinie und diese beiden horizontalen Grenzlinien müssen Stromlinien sein, d. h. in ihrer ganzen Länge constante Werthe von  $\psi$  haben. Da jede der Functionen  $\psi$  eine willkürliche additive Constante enthalten kann, lässt sich an einer der Stromlinien der Werth beider  $\psi$  willkürlich wählen. Ich setze fest, dass er an der Wellenlinie, wo:

$$\begin{aligned} x &= \bar{x} \\ \text{sei, den Werth habe:} \quad \bar{\psi} &= 0. \end{aligned}$$

(1<sub>b</sub>)

Dagegen an der Grenzlinie:

$$\begin{aligned} x = H_1 \quad \text{sei} \quad \psi_1 &= p_1, & (1_c) \\ \text{und für:} \quad x = -H_2 \quad \text{sei} \quad \psi_2 &= p_2. & (1_d) \end{aligned}$$

Die Grössen  $p_1$  und  $p_2$  geben dann bekanntlich das Volumen der betreffenden Flüssigkeit an, welches in der Zeiteinheit jeden Querschnitt zwischen der Wellenfläche  $\psi_1 = \psi_2 = 0$  einerseits und der oberen oder unteren Grenzfläche andererseits in der Zeiteinheit durchströmt. Es sind dies die Grössen, die ich oben als *Strömungsmengen* bezeichnet habe. Bei der Variation werden in diesem Paragraphen also  $p_1$  und  $p_2$  als unveränderlich angesehen.

Als Nullpunkt für die  $x$  soll diejenige Höhe festgehalten werden, in welcher die Grenzfläche der beiden vorhandenen

Flüssigkeitsmengen im Ruhezustande liegen würde, was durch die Gleichung ausgedrückt wird:

$$(1_e) \quad \int_{y_0}^{y_0 + \lambda} x \cdot dy = 0,$$

d. h.  $x = 0$  ist diejenige Ebene, über die ebensoviele Wasser gehoben, als darunter gesenkt ist.

Schliesslich ist der Raum, innerhalb dessen die der Variation zu unterwerfenden Grössen liegen, noch durch zwei Verticalebenen zu begrenzen, die um eine Wellenlänge voneinander absteilen. Da die Bewegungen nach der Wellenlänge  $\lambda$  periodisch sein sollen, müssen an der rechten, wie an der linken Verticalfläche die Geschwindigkeiten:

$$\frac{\partial \psi_r}{\partial x} = \frac{\partial \psi_l}{\partial x}$$

gleich sein, daher auch für gleiche Werthe der  $x$ :

$$(1_f) \quad \psi_r = \psi_l, \quad \text{und} \quad (1_g) \quad \frac{\partial \psi_r}{\partial y} = \frac{\partial \psi_l}{\partial y}.$$

Nach (1) kann letztere Gleichung auch geschrieben werden:

$$\frac{\partial q_r}{\partial x} = \frac{\partial q_l}{\partial x}, \quad \text{oder} \quad (1_h) \quad q_r - q_l = \text{Const.}$$

Zunächst ist bekannt, dass die Gleichungen (1) ihre Lösung finden, wenn  $(\psi + q_i)$  als eine Function von  $(x + y_i)$  dargestellt werden kann, welche innerhalb des von der betreffenden Flüssigkeit gefüllten Gebietes keine Discontinuitäten und keine unendlichen Werthe zeigt.

Wenn die Form der Wellenlinie gegeben ist, sind bekanntlich die Werthe der beiden Functionen  $\psi$  durch die angegebenen Grenzbedingungen (1<sub>b</sub>) bis (1<sub>g</sub>) vollständig bestimmt, und zwar werden dabei die beiden Integrale, welche mit der halben Dichtigkeit der betreffenden Flüssigkeit multiplicirt die lebendigen Kräfte ergeben, nämlich:

$$(2) \quad \frac{2L_1}{s_1} = \iint \left[ \left( \frac{\partial \psi_1}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial \psi_1}{\partial y} \right)^2 \right] \cdot dS_1 \quad \text{und}$$

$$(2_a) \quad \frac{2L_2}{s_2} = \iint \left[ \left( \frac{\partial \psi_2}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial \psi_2}{\partial y} \right)^2 \right] \cdot dS_2$$

absolute Minima für die unter den angegebenen Umständen möglichen Variationen der Functionen  $\psi_1$  und  $\psi_2$ , wenn dabei die Werthe  $p_1$  und  $p_2$  als unveränderlich betrachtet werden.

Dagegen ist die Form der Wellenlinie durch die bisher besprochenen Bedingungen noch nicht bestimmt, als in so weit, dass sie periodisch nach der Periode  $\lambda$  sein soll. Man kann aber die Form dieser Grenzlinie der physikalischen Bedingung entsprechend, dass der Druck auf ihren beiden Seiten gleich gross sei, dadurch bestimmen, dass man verlangt, die Variation der Differenz zwischen der potentiellen Energie  $\Phi$  und der lebendigen Kraft  $L = L_1 + L_2$ , solle verschwinden:

$$(2_b) \quad \delta[\Phi - L] = 0.$$

Die potentielle Energie ist bedingt durch die ungleiche Erhebung der verschiedenen Theile der Oberfläche der schwereren Flüssigkeit über die Niveaufläche  $x = 0$ . Ihr Betrag ergibt sich leicht als gegeben durch die Gleichung:

$$(2_c) \quad \Phi = \frac{1}{2} g (s_2 - s_1) \int \bar{x}^2 \cdot dy.$$

Ist  $s_2$  die dichtere Flüssigkeit, so müssen die positiven  $x$ , wie schon bemerkt, als senkrecht steigend und  $g$  als eine positive Grösse genommen werden.

Wenn das Längenelement  $ds$  der Grenzlinie der beiden Flüssigkeiten um die verschwindend kleine Breite  $\delta N$  normal zu seiner Richtung nach oben verschoben wird, ergibt sich die Variation:

$$(2_d) \quad \delta \Phi = g (s_2 - s_1) \int \bar{x} \delta N \cdot ds.$$

Die Variation von  $L$  kann man in zwei Schritten ausführen. Im *ersten* denkt man die Grenzlinie verschoben in der angegebenen Weise, und lässt zunächst die beiden Functionen  $\psi_1$  und  $\psi_2$  in jedem Raumpunkte unverändert, wobei man aber auf der Seite, wo Raum durch die Verschiebung des  $ds$  gewonnen wird, diesen gewonnenen Streifen nunmehr mit der continuirlichen Fortsetzung des  $\psi$  dieser Seite ausgefüllt denkt, und zwar so, dass die Gleichung  $\Delta \psi = 0$  dort erfüllt bleibt. Diese Fortsetzung der in den Streifen einrückenden Function  $\psi$  ist bekanntlich immer nur in einer Weise möglich, ohne Discontinuitäten zu bilden. Nur wenn in der früheren Grenze schon ein Verzweigungspunkt der betreffenden Function  $\psi$  liegt, also namentlich, wenn die Grenzlinie eine scharfe Ecke bildet, ist eine continuirliche Fortsetzung derselben

ausgeschlossen. Die besondere physikalische Bedeutung eines solchen Falles werden wir später zu besprechen haben.

Durch diesen ersten Schritt in der Variation erhalten wir:

$$\delta' L = \frac{1}{2} \int \left[ s_2 \cdot \left( \frac{\partial \psi_2}{\partial N_2} \right)^2 - s_1 \left( \frac{\partial \psi_1}{\partial N_1} \right)^2 \right] \cdot ds \cdot \delta N.$$

Nun sind aber die Werthe des  $\psi_1$  und  $\psi_2$  an der neuen Grenze nicht mehr Null, sondern es ist annähernd daselbst:

$$\psi_1 = \frac{\partial \psi_1}{\partial N_1} \cdot \delta N, \quad \psi_2 = - \frac{\partial \psi_2}{\partial N_2} \cdot \delta N,$$

und um sie wieder zu Null zu machen, muss also ein *zweiter Schritt* in der Variation ausgeführt werden, wobei die Functionen  $\psi$  so variirt werden, dass sie nunmehr an den neuen Grenzen den Werth Null erhalten.

Da nach den allgemeinen Gesetzen der Potentialfunctionen:

$$\delta'' L = -s_1 \int \frac{\partial \psi_1}{\partial N_1} \cdot \delta \psi_1 \cdot ds - s_2 \int \frac{\partial \psi_2}{\partial N_2} \cdot \delta \psi_2 \cdot ds,$$

so wird, wenn man:

$$\delta \psi_1 = - \frac{\partial \psi_1}{\partial N_1} \delta N, \quad \delta \psi_2 = + \frac{\partial \psi_2}{\partial N_2} \delta N$$

setzt, wie in unserem Falle verlangt wird, der schliessliche Werth:

$$(2c) \quad \delta L = \delta' L + \delta'' L = - \frac{1}{2} \int \left[ s_2 \left( \frac{\partial \psi_2}{\partial N_2} \right)^2 - s_1 \left( \frac{\partial \psi_1}{\partial N_1} \right)^2 \right] ds \cdot \delta N.$$

Da endlich bei der Variation das Volumen jeder der beiden Flüssigkeiten unverändert bleiben muss, so wird noch gefordert:

$$(2d) \quad \int \delta N \cdot ds = 0.$$

Daraus ergibt sich die Variation:

$$(2e) \quad \left\{ \begin{aligned} \delta \{ \Phi - L \} &= - \int ds \cdot \delta N \left\{ g(s_1 - s_2) \bar{x} + \frac{s_1}{2} \cdot \left( \frac{\partial \psi_1}{\partial N_1} \right)^2 - \frac{s_2}{2} \cdot \left( \frac{\partial \psi_2}{\partial N_2} \right)^2 + c \right\} \\ &= - \int ds \cdot \delta N \cdot [p_2 - p_1]. \end{aligned} \right.$$

Hierin bezeichnen  $p_2$  und  $p_1$  den Flüssigkeitsdruck an der unteren, beziehlich oberen Seite der Grenzfläche, wie sie sich aus Euler's hydrostatischen Gleichungen ergeben. Da  $p_2$  und  $p_1$  willkürliche additive Constanten enthalten, kann  $c$  weggfallen.

Wenn also die Gl. (2<sub>b</sub>) erfüllt wird, d. h. wenn:

$$\delta\{\Phi - L\} = 0$$

werden soll, so muss längs der Grenzfläche sein:

$$p_2 = p_1,$$

welches die Bedingung der stationären Oberfläche ist.

#### Stabilität der stationären Bewegung.

Für eine Form der Oberfläche, welche einer stationären nahe liegt, und die also noch Unterschiede des Druckes zeigt, ergibt sich hierbei, dass eine solche, wenn sie den Unterschieden des Druckes folgt, also eine positive Verschiebung  $\delta N$  erleidet, wo  $p_2 > p_1$ , auch die Grösse  $(\Phi - L)$  verringern, sich also einem nahegelegenen Minimum von  $(\Phi - L)$  nähern, von einem nahe gelegenen Maximum derselben Grösse dagegen entfernen muss.

Die hydrodynamischen Gleichungen zeigen dann in der That, dass die Druckgleichheit in solchem Falle nur durch Beschleunigungen hergestellt werden kann, die in der Richtung vom stärkeren zum schwächeren Druck eintreten, und die stationäre Bewegung stören müssen.

Es wird also *stabiles Gleichgewicht* einer stationären Wellenform bei den möglichen Variationen einer solchen Form einem Minimum der Grösse  $(\Phi - L)$  entsprechen müssen, wie bei den polycyklischen Systemen bei constanter Geschwindigkeit ihrer cyklischen Bewegungen. Wenn dagegen dieselbe Grösse bei einer anderen Curvengestalt zu einem Maximum oder Sattelwerthe wird, ist die Bedingung der Gleichheit des Druckes beiderseits der Grenzfläche allerdings augenblicklich erfüllt; aber einzelne oder alle kleinsten Störungen der Gleichgewichtsgestalt werden anwachsen müssen; das Gleichgewicht wird *labil* werden, was sich bei wirklichen Wasserwellen im Schäumen und Branden der Wellenkämme zu erkennen gibt.

Indessen ist dabei zu bemerken, dass diese Sätze nur gelten, wenn die Functionen  $L_1$  und  $L_2$  im Inneren der Räume, für die sie gelten, schon ihren Grenzbedingungen gemäss als Minima bestimmt sind und für jede geänderte Form der Grenzlinie dieser Bedingung gemäss abgeändert werden.

Die Function  $\Phi$  ist unter den gemachten Annahmen jedenfalls positiv und endlich, da nur eine endliche Menge von Flüssigkeit vorhanden ist, die um die endliche Höhe  $H_1$  gehoben werden kann.  $L$  ist ebenfalls nothwendig positiv, kann aber  $+\infty$  werden, da die Wellenberge sich der oberen, die Wellenthäler sich der unteren Grenzfläche würden nähern können, und der gesammte constant bleibende Flüssigkeitsstrom dann durch unendlich enge Spalten mit unendlicher Geschwindigkeit gepresst werden müsste.

Die Grösse  $(\Phi - L)$  wird also bei ebener Grenzfläche, wo  $\Phi = 0$  ist, einen positiven Werth haben müssen und kann bei steigender Wellenhöhe negativ unendlich werden. Ob zwischen diesen Grenzen ein Minimum eintritt, und bei welchen Werthen der  $p$  dies geschieht, kann nur durch Untersuchung der einzelnen Wellenformen entschieden werden. Ein Sattelwerth ist jedenfalls bei ebener Oberfläche gegeben.

Nur lässt sich schon erkennen, dass, wenn ein vollkommenes Minimum existirt, ein Uebergang von diesem zu den unendlichen negativen Werthen des  $(\Phi - L)$  führen muss, welcher zuerst mit steigenden Werthen beginnt und dann wieder fällt. Es wird dann einen niedrigsten Werth der Uebergangsstelle zwischen steigenden und fallenden Werthen geben müssen, der einem Maximo-Minimum der Grösse  $(\Phi - L)$  entspricht, also auch einer stationären Wellenform, aber einer solchen von labilem Gleichgewicht, die an der Grenze des Brandens ist.

Existirt ein solches Minimum, so muss daselbst bei Variationen in der Form der Wellen, welche  $\Phi$  steigen machen,  $L$  um ebensoviel steigen. Ebenso auf dem Sattel, wenn wir den Wellenformen folgen, die die Thallinie bilden. Vergrössern wir aber die Werthe von  $p_1$  und  $p_2$ , d. h. vergrössern wir die Windstärke und die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellen gegen das Wasser, so werden die Differentialquotienten von  $L$  an beiden Stellen grösser, und die beiden Grenzwerte werden sich einander nähern müssen, schliesslich ineinander übergehen, womit das absolute Minimum aufhört zu existiren und das Gleichgewicht labil wird. Daraus ist zu schliessen, dass bei steigenden Strömungen stationäre Wellen gegebener Wellenlänge schliesslich unmöglich werden müssen.

Nothwendigkeit der Brandung bei zu grossen Strömungen.

Dass für grosse Werthe der  $p_1$  und  $p_2$ , die über ein bestimmtes Maass hinausgehen, keine Minima der Function  $(\Phi - L)$  bei constantem endlichen Werthe der Wellenlänge mehr möglich sind, lässt sich auch, wie folgt, erkennen. Man berechne die Werthe von  $L_1$  und  $L_2$  unter der Annahme  $p_1 = p_2 = 1$  für eine beliebig gewählte Wellenform, und suche alsdann für einen beliebig gewählten Werth von  $\delta\Phi$  diejenigen beiden Variationen der Curve, welche die eine  $\delta L_1$ , die andere  $\delta L_2$  zu einem Maximum macht.

Unter den möglichen Variationen der Wellenform, welche positive Werthe des  $\delta\Phi$  ergeben, sind auch diejenigen, bei denen die Gipfel der Wellenberge gesteigert, die Thäler gesenkt werden. Da die obere Flüssigkeit über den Bergen den grössten, über den Thälern den kleinsten Querschnitt hat, so muss über den Bergen grössere Stromgeschwindigkeit herrschen, als über den Thälern, d. h. die Werthe der  $\partial\psi_1/\partial N_1$  müssen an den Berggipfeln absolut grösser sein, als in den Thälern. Daraus folgt nach Gleichung (2<sub>a</sub>), dass, wenn wir die Berge erhöhen und die Thäler vertiefen, wir nicht blos positive Werthe des  $\delta\Phi$ , sondern auch positive der beiden  $\delta L$  erhalten. Folglich ist der gesuchte maximale Werth der beiden Grössen  $\delta L_1$  und  $\delta L_2$ , der zu dem vorgeschriebenen positiven Werthe des  $\delta\Phi$  gehört, nothwendig ein positiver Werth, und zwar ist bei endlicher Höhe der Wellen das Verhältniss  $\delta\Phi:\delta L_1$  wie  $\delta\Phi:\delta L_2$  nothwendigerweise endlich.

Bezeichnen wir nun mit  $\alpha$  einen ächten Bruch, und denken wir nunmehr die Variation für  $L_1$  im Betrage  $\alpha$  ausgeführt, wie es der Variation  $\alpha \cdot \delta\Phi$  entsprechen würde. Die Variation  $\delta L_2$  dagegen werde im Betrage  $(1 - \alpha)$  ausgeführt. Dann ist die gesammte Variation für  $\Phi$ :

$$\begin{aligned}\delta\Phi &= [\alpha + (1 - \alpha)] \delta\Phi, \\ \delta L &= \alpha \cdot \delta L_1 + (1 - \alpha) \cdot \delta L_2.\end{aligned}$$

Ist nun  $\delta L_1 > \delta L_2$ , so erhalten wir die grösste Variation von  $\delta L$ , wenn wir  $\alpha = 1$  machen; im entgegengesetzten Falle dagegen würden wir  $\alpha = 0$  zu machen haben. Dann erreicht  $\delta L$  den grössten Werth, den es bei dem gegebenen



Werthe von  $\delta\Phi$  bei der gewählten Wellenform überhaupt haben kann.

Wenn der grösste positive Werth des  $\delta L$  kleiner als  $\delta\Phi$  ist, so würde man jedenfalls für  $p_1^2$  einen Werth finden können, der

$$p_1^2 \delta L > \delta\Phi$$

machte, und also die Variation  $\delta(\Phi - L)$  für wenigstens eine Art der Formänderung negativ, was sie für eine Minimalform nicht sein darf.

Da  $\Phi$  immer endlich bleibt, kann man auch immer endliche Variationen seiner Grösse vollziehen, die von der Grössenordnung der Verschiebung  $\delta N$  der Linienelemente  $ds$  sind, und die letzteren ergeben auch immer endliche Variationen der  $L_1$  und  $L_2$ , wenigstens bei endlichen Geschwindigkeiten der Strömung längs der Fläche.

Unendliche Geschwindigkeiten würden nur an vorspringenden Ecken der Wellenlinie vorkommen können, und wenn dort Strömung ist, unendlichen negativen Druck ergeben, d. h. Brandung. Nur wenn keine relative Bewegung der Wellen gegen das Medium vorhanden ist, in welches die Kanten hineinragen (wenn der Wind genau so schnell wie die Wellen geht), können solche Ecken bestehen.

Diese letzteren Fälle, die an der Grenze des Brandens liegen, ausgenommen, werden wir also für alle continuirlich gekrümmten Wellenformen für jedes  $\delta\Phi$  stets ein Maximum des  $\delta L$  von derselben Grössenordnung haben. Und wenn wir den kleinsten Werth dieses Verhältnisses  $\delta L/\delta\Phi$  aufsuchen und ein  $p^2$  suchen, welches grösser als der grösste so gewonnene Werth von  $\delta\Phi/\delta L$  ist, so wird für die dadurch gegebene Stromstärke überhaupt die Möglichkeit stationärer Wellenbildung von der vorgeschriebenen Wellenlänge  $\lambda$  ausgeschlossen.

*Stationäre Wellen von vorgeschriebener Wellenlänge sind also nur für Werthe der Strömungsgeschwindigkeiten  $p_1^2$  und  $p_2^2$  möglich, die unterhalb gewisser Grenzen liegen.*

Andererseits zeigt dieselbe Betrachtung weiter, dass Verkleinerung der Werthe von  $p_1^2$  und  $p_2^2$  nothwendig auch grössere  $\delta L_1$  und  $\delta L_2$  gegen  $\delta\Phi$  wird verschwinden machen. Dann können Variationen von  $\delta\Phi$  durch entgegengesetzte

gleicher Grössenordnung von  $L$  nicht mehr aufgehoben werden, und dann könnte höchstens nur noch der eine Grenzwert, der ebener Oberfläche entspricht, bestehen. Die Grenze für die kleinsten zulässigen Werthe der  $p_1$  und  $p_2$  ergibt sich schon aus den bisher angestellten Untersuchungen<sup>1)</sup>:

$$\frac{2\pi s_1 p_1^3}{H_1^2} + \frac{2\pi s_2 p_2^2}{H_2^2} = g \cdot \lambda (s_1 - s_2).$$

Somit ist das Gebiet der Werthe  $(p_1)^2$  und  $(p_2)^2$ , welches stationäre Wellen von der Wellenlänge  $\lambda$  zulässt, auch in Richtung der kleineren Werthe hin beschränkt.

Zu beachten ist, dass die Grösse  $p_2$  die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellen gegen das Wasser bestimmt,  $p_1$  dagegen die Geschwindigkeit des Windes relativ zu den Wellen. Jede einzelne von ihnen kann klein werden, wenn die andere hinreichend gross ist.

## § 2.

Der Minimalsatz für stationäre Wogen bei constant gehaltenem Geschwindigkeitspotential.

Den Werth für die lebendige Kraft, wie er in Gleichung (2) gegeben ist, können wir durch partielle Integration umbilden:

$$L_1 = \frac{s_1}{2} \int p_1 \cdot \frac{\partial \psi_1}{\partial x} \cdot dy,$$

worin sich das Integral nur auf die obere horizontale Grenzlinie bezieht. Die Theile des Integrals für die anderen Grenzen des Raumes  $S_1$  fallen alle fort. Da nun nach Gleichungen (1):

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{\partial \varphi}{\partial y},$$

so ergibt sich: 
$$L_1 = \frac{s_1}{2} p_1 \int \frac{\partial \varphi_1}{\partial y} \cdot dy.$$

Oder indem wir den von  $x$  unabhängigen Werth der Differenz

$$\varphi_{y+\lambda} - \varphi_y = f$$

setzen, erhalten wir

$$(3) \quad L_1 = \frac{s_1}{2} p_1 \cdot f_1, \quad \text{und ebenso:} \quad (3_a) \quad L_2 = -\frac{s_2}{2} \cdot p_2 \cdot f_2.$$

1) Ich bin seitdem darauf aufmerksam gemacht worden, dass schon Sir W. Thomson diese Gleichung erster Annäherung mit Berücksichtigung der Windstärke gegeben hat. Phil. Mag. (4) 40. p. 362. 1871, wo übrigens auch der Einfluss der Capillarität berücksichtigt ist.

Die Grössen  $p$  und  $f$  sind voneinander abhängig, sobald die Gestalt des Raumes gegeben ist, an dessen Grenzen sie gelten sollen, sodass wir setzen können:

$$p = f \cdot \mathfrak{R},$$

wo  $\mathfrak{R}$  einen Werth bezeichnet, der nur von der Grösse und Form des Raumes abhängt. Daraus ergibt sich:

$$(3_b) \quad L = \frac{s}{2} p \cdot f = \frac{s}{2} f^2 \mathfrak{R} = \frac{s}{2} \frac{p^2}{\mathfrak{R}}.$$

Wenn also  $\mathfrak{R}$  eine Aenderung  $\delta \mathfrak{R}$  erleidet, so wird, wenn  $f$  unverändert bleibt:

$$\delta L = \frac{s}{2} \cdot f^2 \cdot \delta \mathfrak{R}, \quad \delta f = 0;$$

dagegen, wenn  $p$  unverändert bleibt:

$$\delta L = \frac{s}{2} \frac{p^2 \cdot \delta \mathfrak{R}}{\mathfrak{R}^2} = -\frac{s}{2} f^2 \cdot \delta \mathfrak{R}, \quad \delta p = 0.$$

Beide Variationen haben also gleichen Werth bei entgegengesetztem Vorzeichen. Wir können demnach die Variationsform des stationären Zustandes, wo die Variation des  $\delta L$  aus einer solchen der Raumform hergeleitet ist:

$$\delta \Phi - \delta L = 0, \quad \delta p_1 = \delta p_2 = 0$$

auch schreiben:

$$\delta \Phi + \delta L = 0, \quad \delta f_1 = \delta f_2 = 0.$$

Die Grössen  $f$  haben nach ihrer Definition bekanntlich den Werth:

$$f = \int_{x,y}^{x,y+\lambda} (u \cdot dx + v \cdot dy),$$

dies Integral genommen für irgend einen Werth, der von dem Punkte  $x, y$  zu dem Punkte  $x, y + \lambda$  führt. Wenn wir für diesen Weg die Stromlinie  $\psi = \text{const.}$  wählen, so bezeichnet er auch einen Weg, in welchem eine Reihe materieller Wassertheilchen fortfließen. Der Werth des Integrals  $f_1$ , berechnet für eine solche Reihe derselben fortfließenden materiellen Theilchen, bleibt bekanntlich ungeändert, wenn keine Verschiedenheiten der Summe des Drucks und des Potentials der äusseren Kräfte zwischen Anfang und Ende der Reihe bestehen und keine Reibung mitwirkt, welche Bewegungen auch sonst in der Flüssigkeit vor sich gehen mögen. Es ist diejenige Summe, die auch bei der Wirbel-

bewegung in jedem geschlossenen Ringe von materiellen Theilchen ungeändert bleibt. Wir können also  $s_1 f_1$  und  $s_2 f_2$  für die Flüssigkeitsbewegungen als die ohne Einwirkung direct beschleunigender Kräfte unveränderlich bleibenden *Bewegungsmomente* betrachten, während die Strömungsgrößen  $p_1$  und  $p_2$  dadurch die Bedeutung der Geschwindigkeiten erhalten. Dann sind die beiden gefundenen Variationsprobleme vollkommen analog den von mir in der Theorie der polycyklischen Systeme entwickelten Sätzen, dass:

$$(3_e) \quad \delta(\Phi - L) = - \sum [P_a \cdot \delta p_a], \\ \delta q_a = 0,$$

wenn die Geschwindigkeiten  $q_a$  der cyklischen Bewegungen constant gehalten werden. Darin sind  $p_a$  die veränderlichen Coordinaten und  $P_a$  die auf ihre Vergrößerung hinwirkenden Kräfte. Stabiles Gleichgewicht entspricht, wie leicht zu sehen, einem Minimum des  $(\Phi - L)$ .

Andererseits, wenn man die Bewegungsmomente  $\partial L / \partial q_a$  constant hält, ist

$$(3_r) \quad \delta[\Phi + L] = - \sum [P_a \cdot d p_a], \\ \delta \left( \frac{\partial L}{\partial q_a} \right) = 0.$$

Auch hier erfordert stabiles Gleichgewicht ein Minimum der Grösse  $(\Phi + L)$ , d. h. der gesammten Energie des Körpers.

Der obigen Gleichung  $(3_e)$  für polycyklische Systeme entspricht durchaus die Gleichung  $(2_g)$ , nur dass darin die Anzahl der veränderlichen Coordinaten  $\delta N$  der Oberflächenelemente  $ds$  unendlich gross ist, und die Kraft, welche statt der  $P_a$  eintritt, nämlich der Flüssigkeitsdruck, eine continuirliche Function der  $y$  ist. Daher das Integral statt der Summe.

Dass auch in der Theorie der Wellen das stabile Gleichgewicht dem Minimum der Energie bei festgehaltenem Werthe des  $f$  entspricht, bestätigt sich, wenn man an den Einfluss der Reibung denkt, die ein gestörtes stabiles Gleichgewicht wieder herstellen kann, nicht aber ein labiles. Reibung vermindert immer den vorhandenen Energievorrath. Sie kann also ein gestörtes Minimum der Energie wieder herstellen, aber die Abweichung von einem Maximum nicht.

## § 3.

Minimalform für unendliche Dicke der Schichten.

Im Folgenden wollen wir die beiden Flüssigkeitsschichten, an deren Grenzfläche sich die Wellen bilden, als sehr dick in verticaler Richtung betrachten, also die Werthe  $H_1$  und  $H_2$  als sehr gross, beziehlich über alle Grenzen in das Unendliche wachsend ansehen, um die Theorie der Wellen von denjenigen Verwickelungen zu befreien, die durch den Einfluss der oberen und unteren begrenzenden Horizontalflächen hervorgebracht werden.

Unter diesen Umständen entfernt sich die Bewegung an diesen beiden weit entfernten begrenzenden Horizontalflächen nicht mehr merklich von einer geradlinigen von gleichmässiger Geschwindigkeit. An der Fläche  $H_1$  setzen wir diese gleich  $a_1$ , an der  $H_2$  gleich  $(-a_2)$ , indem wir der letzteren die entgegengesetzte Richtung zuertheilen, wie sie ihr in den normalen Fällen, wo der Wind den Wellen voranläuft, zukommen pflegt.

Dann ist zunächst:

$$+ \dot{f}_1 = a_1 \cdot \lambda, \quad - \dot{f}_2 = a_2 \cdot \lambda,$$

und in den höheren Schichten der Flüssigkeit:

$$\psi_1 + q_1 i = + a_1 (x + yi) + h_1,$$

worin  $h_1$  eine durch Gl. (1<sub>e</sub>) zu bestimmende Constante ist. Ebenso:

$$\psi_2 + q_2 i = - a_2 (x + yi) + h_2.$$

Bei ebener Grenzfläche, wenn für diese, wie oben festgesetzt ist,  $\psi_1 = \psi_2 = 0$  sein soll, und auch  $x = 0$ , werden  $h_1$  und  $h_2$  beide gleich Null, und die lebendige Kraft in diesem Falle:

$$L_1' = \frac{\sigma_1}{2} p_1 \cdot \dot{f}_1 = \frac{\sigma_1}{2} a_1^2 H_1 \lambda, \quad L_2' = - \frac{\sigma_2}{2} p_2 \dot{f}_2 = \frac{\sigma_2}{2} a_2^2 H_2 \lambda.$$

Wenn dagegen Wogen entstanden sind, ist  $L_1$  bei festgehaltenem Werthe von  $a_1$ , und daher auch von  $\dot{f}_1$  kleiner, da, wie wir gesehen haben, dann bei Steigerung der Wellenhöhe ein negativer Werth des  $\delta L_1$  eintritt. Wir können also unter diesen Umständen setzen:

$$(4) \quad L_1 = \frac{\sigma_1}{2} a_1^2 (H_1 - r_1) \cdot \lambda.$$

worin  $r_1$  ein positiver Werth ist, der von der Form und Höhe der Wellen, aber nicht von  $H_1$  abhängt. Denken wir nämlich das  $H_1$  vergrössert um  $DH_1$  und das  $L_1$  dem entsprechend um  $DL_1$ , so ist in dem dem Felde zugesetzten Streifen die Geschwindigkeit überall gleich  $a_1$  und also:

$$DL_1 = \frac{a_1}{2} a_1^2 \cdot DH_1, \quad L_1 + DL_1 = \frac{a_1}{2} a_1^2 [(H_1 + DH_1) - r_1] \cdot \lambda.$$

Es gilt also derselbe Werth von  $r_1$  auch für die grössere Höhe, unabhängig von dem Werthe des  $DH_1$ .

Die Formel (4) ergibt unmittelbar:

$$(4a) \quad p_1 = -f_1 (H_1 - r_1).$$

Verglichen mit galvanischen Verhältnissen, misst  $p_1$  die Gesamtströmung (Intensität des Stromes),  $f_1$  den Potentialunterschied an den Seitenflächen, demnach  $(H_1 - r_1)$  die Leitungsfähigkeit, die dem Querschnitt proportional ist. Es entspricht also  $r_1$  derjenigen constanten Verminderung des Querschnittes, welche die Strömung ebenso stark herabsetzen würde, wie die ungleichmässige Eindämmung durch die Wellen.

Die Minimalformel bei constant gehaltenem  $a_1$  und  $a_2$  ergibt, da  $\lambda$ ,  $H_1$  und  $H_2$  unverändert bleiben:

$$(4b) \quad \delta(\Phi + L) = \delta\Phi - \frac{a_1}{2} a_1^2 \delta r_1 - \frac{a_2}{2} a_2^2 \delta r_2 = 0.$$

Die andere, in der die  $a$  zu ersetzen sind durch:

$$a = \frac{p}{H - r},$$

$$\delta(\Phi - L) = \delta\Phi - \frac{a_1}{2} p_1^2 \frac{\delta r_1}{(H_1 - r_1)^2} - \frac{a_2}{2} p_2^2 \frac{\delta r_2}{(H_2 - r_2)^2},$$

fällt mit der erst gefundenen vollständig zusammen.

Die Grössen  $r_1$  und  $r_2$  hängen von der Wellenform ab, und ergeben sich meist durch einfache Rechnungen, sobald man die Form der Functionen  $\psi_1$  und  $\psi_2$  gefunden hat.

Fortführung der oberflächlichen Schichten.

Die Strömungsgrösse  $p_1$  und  $p_2$  der beiden Flüssigkeiten ist nicht mehr dieselbe, wie sie bei den gleichen Werthen der Geschwindigkeiten  $a_1$  und  $a_2$  über ebener Wasseroberfläche sein würde, sondern sie ist im oberen Medium um  $r_1 a_1$  kleiner

als vorher, im unteren um  $r_2 a_2$ . Denken wir uns nun auf beiden Seiten die Geschwindigkeit  $-a_3$  hinzugesetzt, sodass das untere Medium zur Ruhe kommt, die Wellen aber mit der Geschwindigkeit  $-a_2$  fortlaufen, so fällt unter ebener Grenzfläche daselbst jede Bewegung fort; aber unter der wogenden Fläche tritt ein Gesamtstrom auf von der Grösse  $-a_2 r_2$ , und dafür geht der Wind im oberen Raume nicht durchweg mit der Geschwindigkeit  $(a_1 + a_2)$ , sondern nahe über der wogenden Fläche tritt eine Verminderung der Strömung der Luft im Betrage von  $a_1 r_1$  statt.

Diese beiden Ströme bedingen nun, dass die Masse der Luft und des Wassers zusammengekommen ein anderes Bewegungsmoment in horizontaler Richtung haben, als wenn sie mit den gleichen Geschwindigkeiten  $a_1$  und  $a_2$  über ebener Grenzfläche flossen, und zwar beträgt diese Differenz  $M$  des Bewegungsmomentes (in Richtung des Windes als positiv gerechnet):

$$(5) \quad M = s_2 a_2 r_2 - s_1 a_1 r_1.$$

Gleich Null würde dies nur sein können, wenn:

$$(5_a) \quad s_2 a_2 r_2 = s_1 a_1 r_1$$

wäre, oder indem wir die Windgeschwindigkeit  $w$  einführen:

$$(5_b) \quad w = a_1 + a_2,$$

würde die Gl. (5<sub>a</sub>) werden:

$$\frac{s_2 r_2 w}{s_1 r_1 + s_2 r_2} = a_1, \quad \frac{s_1 r_1 w}{s_1 r_1 + s_2 r_2} = a_2.$$

Da nun  $r_1$  und  $r_2$  für die gewöhnlich vorkommenden Wellen wenig unterschiedene Werthe haben, wie uns die späteren Rechnungen zeigen werden, und für Luft und Wasser:

$$s_1 : s_2 = 1 : 773,4$$

ist, so würde diese Bedingung die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellen gegen Wasser  $a_2$  annähernd ergeben:

$$a_2 = \frac{w}{774,4}.$$

Für niedrige Wellen ergibt Gl. (I) p. 775 meines vorjährigen Aufsatzes (unter Vernachlässigung der kleinen Grössen  $z$  und  $\rho$ ):

$$s_1 a_1^2 + s_2 a_2^2 = \frac{g \cdot \lambda (s_2 - s_1)}{2\pi}.$$



Setzen wir  $w=10$  m, was einem ziemlich kräftigen Winde entspricht, so ergibt sich für niedrige Wellen von unverändertem Bewegungsmoment:

$$a_1 = 9,98709 \text{ m}, \quad a_2 = 0,01291 \text{ m}, \quad \lambda = 0,082782 \text{ m}.$$

Diese Wellen von nur 8 cm Länge würden offenbar nur den ersten Kräuselungen der Oberfläche entsprechen können, die ein starker, diese treffender Wind augenblicklich erregt. Erst dadurch, dass derselbe Wind lange über diese erst erregten Wellen hinbläst, und ihnen einen Theil des Bewegungsmomentes langer Luftstrecken abgibt, werden Wellen mit höheren Fortpflanzungsgeschwindigkeiten zu gewinnen sein.

Daraus würde übereinstimmend mit der Erfahrung folgen, dass gleichbleibend starker Wind, der eine ruhige Wasseroberfläche trifft, schneller laufende, d. h. längere und höhere Wellen erst erzeugen kann, wenn er längere Zeit auf die erst entstandenen Wellen gewirkt, diese auf einem längeren Wege über die Wasseroberfläche begleitet hat.

Gleichzeitig erhellt auch, dass die Wellen unter gleichbleibendem Winde nur wachsen können, wenn der Wind schneller in derselben Richtung vorwärts geht, als sie selbst.

*Energie fortlaufender Wellen auf ruhendem Wasser.* Aehnlich wie mit dem Bewegungsmoment verhält es sich mit dem Energievorrath der Wellen. Unsere bisherigen Vergleichen der Energie verschiedener Wellen untereinander beziehen sich auf die Energie der relativen Bewegung der Flüssigkeit gegen die als stillstehend gedachten Wellen gerechnet.

Der bekannte Satz, dass die lebendige Kraft eines beliebig zusammengesetzten mechanischen Systemes gleich ist, der lebendigen Kraft der Bewegungen relativ zu seinem Schwerpunkte plus der lebendigen Kraft des Schwerpunktes, in welchem man die Gesamtmasse des Systemes sich vereinigt denkt, kann mit einer kleinen Aenderungsweise des Ausdruckes auch auf unseren Fall übertragen werden. Da nämlich die gesammte Masse des Systemes multiplicirt mit der Geschwindigkeit  $v$  des Schwerpunktes den Betrag des gesammten Bewegungsmomentes des Systemes in Richtung dieser Geschwindigkeit

angibt, so kann man die lebendige Kraft  $\mathfrak{Q}$  des Schwerpunktes auch setzen:

$$(6) \quad \mathfrak{Q} = \frac{1}{2} M \cdot v = \frac{1}{2} \mathfrak{M} \cdot v^2,$$

wo  $M$  wieder das Bewegungsmoment des gesamten Systems in Richtung von  $v$ , und  $\mathfrak{M}$  die Masse des Systems bezeichnet. Vergleicht man nun zwei verschiedene Bewegungszustände und Configurationen des Systems miteinander, in denen  $L_1$  und  $L_2$  die lebendigen Kräfte der Bewegungen relativ zum Schwerpunkt,  $\Phi_1$  und  $\Phi_2$  die potentiellen Energien sind,  $v_1$  und  $v_2$  die parallel gerichteten Geschwindigkeiten des Schwerpunktes, so ist der Unterschied ihrer gesamten Energien:

$$E_1 - E_2 = \Phi_1 - \Phi_2 + L_1 - L_2 + \frac{1}{2} \mathfrak{M} \cdot v_1^2 - \frac{1}{2} \mathfrak{M} \cdot v_2^2.$$

Füge ich nun, ohne die relativen Bewegungen zu verändern, bei beiden den Betrag  $c$  hinzu zur Geschwindigkeit des Schwerpunktes in deren Richtung, so wird der Unterschied geändert in:

$$E'_1 - E'_2 = E_1 - E_2 + c(M_1 - M_2).$$

Ist also  $M_1 - M_2 = 0$ , so ändert sich der Werth des Energieunterschiedes nicht durch Hinzufügung der Geschwindigkeit  $c$ . Dies würde, da für unsere wogenden Flüssigkeiten die Unterschiede  $(E_1 - E_2)$  und  $(M_1 - M_2)$  für jede Wellenlänge endlich sind, selbst wenn die  $H_1$  und  $H_2$ , also die Massen der bewegten Flüssigkeiten, in das Unendliche wachsen, gelten müssen.

Also nur für die Wellen, die der Bedingung (5<sub>a</sub>) genügen, wird der Unterschied der Energie bei ruhenden Wellen und bei ruhendem Tiefwasser gleich gross sein. Nach den oben ausgeführten Sätzen werden stationäre Wellen dieser Art geringere Energie haben müssen, als ebenes Wasser, was also in diesem Falle auch für diese Art von Wellen über ruhendem Wasser gilt.

Bei den Wellen, welche grösseres  $a_2$  haben, wird Zusatz einer gemeinsamen Geschwindigkeit ( $-a_2$ ), welche die Wassertiefe in Ruhe bringt, den Energieunterschied zwischen glatter Oberfläche und Wellenbildung verändern um den Betrag:

$$E'_1 - E'_2 = E_1 - E_2 + a_2 [s_2 a_2 r_2 - s_1 a_1 r_1].$$

Der Index 1 bezieht sich auf die wogende Fläche, 2 auf

die ebene, die Strichelung  $E'$  auf ruhendes Tiefwasser, die ungestrichelten  $E$  auf ruhende Wellen.

Daraus geht hervor, dass die doch meist sehr kleinen Unterschiede ( $E_1 - E_2$ ) bei Wellen von erheblicheren Fortpflanzungsgeschwindigkeiten auf ruhendes Tiefwasser übertragen ihren negativen Werth verlieren und einen positiven annehmen werden.

Auch hier wird die Energie, die dem vorher ruhenden Wasser in Form der Hebung seiner Oberfläche und lebendiger Kraft seiner Bewegung gegeben wird, der Luft genommen werden müssen. Um den genügenden Betrag für die Bildung grosser Wellen zu gewinnen, wird auch aus diesem Grunde nöthig sein, dass erst lange Luftschichten vorübergezogen sind, und einen Theil ihrer lebendigen Kraft abgegeben haben.

Im ersten Moment, wo ein neuer Windstoss die Wasseroberfläche trifft, werden sich stationäre Wellen nur mit  $M = 0$  und  $E_1 - E_2 = 0$  mit dem in Gleichung (5<sub>a</sub>) gegebenen Werthe von  $a_2$  bilden können. Die letztere Bedingung zeigt an, dass dieselben nahe am Zerspritzen sein würden, was man in der That oft bei ganz kleinen, plötzlich erregten Kräuselungen sieht. Uebrigens kommt bei diesen kleinen Wellen, wie Sir William Thomson<sup>1)</sup> nachgewiesen hat, auch noch die Capillarspannung der Flüssigkeit in Betracht, die den Energiewerth der wogenden Fläche etwas höher stellt.

Der Regel nach werden sich also nicht gleich von Anfang an stationäre Wellen bilden, da die Wellen von unverändertem Bewegungsmoment einen Ueberschuss von Energie zurücklassen würden. Wenn sich aber von Anfang an Wellen von theils positiver, theils negativer Differenz des Bewegungsmomentes und der Energie nebeneinander auf dem ruhenden Wasser erzeugen, so wird die Summe dieser Differenzen Null werden können. Diese Wellensysteme von verschiedener Wellenlänge und Fortpflanzungsgeschwindigkeit werden, indem sie fortlaufen, mannigfache Interferenzen erzeugen, und nach dem von mir für Combinationstöne angegebenen Princip,

1) S. früheres Citat.

was in seiner Anwendung auf die Fluthwellen schon sehr schöne Bestätigungen durch Sir W. Thomson's Analyse der von der British Association angeordneten Fluthbeobachtungen erhalten hat, werden sich auch allmählich Wellen von grösseren Wellenlängen bilden können.

So lange der Wind den Wellen noch voreilt, wird er den Energievorrath und das Bewegungsmoment der Wellen weiter steigern können, und so lange noch die für ruhende Wellen berechnete Energie abnehmen und ein noch tieferes Minimum bilden kann, wird auch die Neigung unter der Einwirkung aller der kleinen Störungen, welche die mitlaufenden anderen Wellen in den Fällen der Wirklichkeit erzeugen, der Form geringster Energie zuzustreben weiterwirken. Diese wird endlich an den Sattelwerth und zum Zerschäumen der Oberkante führen, falls dies bei der gegebenen Windgeschwindigkeit erreicht werden kann.

Ich habe im April d. J. versucht, durch Beobachtungen, die ich auf dem Cap d'Antibes anstellte, über diese Folgerung aus der Theorie Aufschluss zu gewinnen. Ich maass mit einem kleinen tragbaren Anemometer die Windstärke unmittelbar am Rande der dort theilweise steil aufsteigenden Klippenwände der schmalen Landzunge, die ziemlich weit in das Meer hineinragt. Indessen zeigten die Beobachtungen, dass mehrere Male draussen auf dem Meere stärkerer Wind geherrscht haben musste, als ich hatte beobachten können.

Ausserdem zählte ich die Anzahl der ankommenden Wogen.

Es ist bei den Wasserwellen ebenso gut wie bei den Schallwellen darauf zu rechnen, dass bei allen Ablenkungen, Verzögerungen, Dämpfungen, die sie erleiden, die Schwingungsdauer unverändert bleibt. Diese wird man also am Ufer noch ermitteln können, wenn auch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in flachem Wasser geändert wird und Form und Länge der Welle sich ändern. Die Anzahl  $N$  der Wellen in der Minute wird durch

$$N = \frac{60 \cdot a_2}{\lambda}$$

ausgedrückt. Wenn  $a_2$  auf  $na_2$  steigt, steigt, wie mein vorjähriger Aufsatz zeigt,  $\lambda$  auf  $n^2\lambda$ , und also:

$$N_n = \frac{N}{n}.$$

Eine Geschwindigkeit  $a_2 = 10$  m würde 9,4 Wellen in der Minute ergeben; dagegen  $a_2 = 5$  m gäbe 18,8.

Die Zählung der Wellen ohne registrierende Instrumente ist nun nicht mit grosser Genauigkeit auszuführen, da auf dem Meere, soweit ich es gesehen, immer nebeneinander Wellen von etwas verschiedener Zeitperiode zu bestehen scheinen, welche interferiren, und das den akustischen Schwebungen entsprechende Phänomen geben. Während des Minimum der Bewegung wird man in der Zählung leicht unsicher. Bei wiederholten Zählungen an derselben Stelle erhält man also meist Schwankungen von etwa  $\frac{1}{10}$  oder selbst mehr der gesuchten Anzahl.

Die Windstärke, die ich am Ufer beobachtete, ist nicht über 6,1 m gestiegen. Dies war am Abend meiner Ankunft in Antibes, 1. April d. J.; der Wind war OSO. Wellen zählte ich zwischen 8,5 und 10. Am anderen Morgen, 2. April, waren es noch 10 bis 10,5, obgleich der Wind fast ganz verschwunden war. Die Wellenzahl erklärt sich nur, wenn auf hohem Meere Wind bis etwa 10 m bestanden hatte. Der Wind hob sich am 2. April im Laufe des Tages, doch nur bis auf 4 m. Dennoch war die Wellenzahl auch am 3. April noch 9,5 bei ganz schwachem Winde, am 4. April erst war Zunahme wahrnehmbar bis zu 12,5 Wellen.

Während einer Reihe von ruhigen Tagen steigerte sich die Zahl der immer kleiner werdenden Wellen allmählich auf 17 bis 18. Endlich am 7. April fing der Wind wieder an sich zu heben. Am Morgen fand ich 3,3 m Windgeschwindigkeit, die im Laufe des Tages bis 5,5 m anwuchs, und die Anzahl der Wellen bis auf 11,5 herabbrachte. Dieses mal aber war der Ort des stärkeren Windes nachweisbar. In Marseille hatte in der Nacht vorher ein schwerer Wirbelsturm geherrscht, und die von ihm erregten stärkeren Wellen zogen als ein scharf abgegrenzter dunkelgrauer Streifen vom Meereshorizonte heran, und erreichten Cap d'Antibes gegen Mittag lange vor dem stärkeren Winde, der sie erregt

hatte, und der am letzteren Orte überhaupt nicht dieselbe Gewalt, wie in Marseille, annahm.

Die wenigen Beobachtungen zeigen also einen Zusammenhang zwischen Wellenzahl und Windstärke allerdings an, und auch Uebereinstimmung, wenigstens in der Grössenordnung. Aber die Wellenzahlen sind alle etwas kleiner, als sie berechnet aus der Stärke des Uferwindes sein sollten und lassen auf stärkeren Wind in hoher See schliessen. Sie zeigen aber auch, dass die Nachwirkung eines starken Windes mehrere Tage dauern kann.

Bei 10 m Fortpflanzungsgeschwindigkeit durchlaufen die Wellen in einem Tage  $7\frac{3}{4}$  Längengrade. Wenn also das Mittelmeer bis zur grossen Syrte hin am 1. April durch eine kräftige Brise von 10 m Geschwindigkeit in Wellen versetzt war, konnten diese  $2\frac{1}{2}$  Tage brauchen, ehe die letzten die Küste von Südfrankreich erreichten.

Gründlicher wird sich das Problem jedenfalls erst lösen lassen, wenn Registrirungen der Wogen und ausgedehnte Beobachtungen der Windgeschwindigkeit vorliegen. Letztere sind leider für den April dieses Jahres noch nicht zusammengestellt oder wenigstens noch nicht veröffentlicht, und konnten von mir noch nicht benutzt werden.

## II. Ueber die Compressibilität der Oele und Colloide<sup>1)</sup>; von G. de Metz.

1. Beschäftigt mit Untersuchungen über die temporäre Doppelbrechung des Lichtes in rotirenden Flüssigkeiten, suchte ich zugleich nach dem Verhältnisse dieser Erscheinung zu der Compressibilität, respective Volumenelasticität der Flüssigkeiten. Ich hatte die Absicht, eine Antwort auf die Frage — warum die Kundt'sche Doppelbrechung nicht allen Flüssigkeiten, sondern nur den Oelen und Colloiden eigen ist — zu finden.

2. Obgleich die Literatur einige Arbeiten von Prof. G. Quincke<sup>2)</sup> und Prof. E. H. Amagat<sup>3)</sup> über diesen Gegenstand aufzuweisen hat, so ist doch die Zahl der gewonnenen Daten zu gering, um auf Grund derselben die Lösung der bezüglichen Frage vornehmen zu können. Ich fasste deshalb den Entschluss, alle diejenigen Flüssigkeiten, welche Hr. Prof. Kundt<sup>4)</sup> und ich<sup>5)</sup> in unseren Abhandlungen anführen, zu untersuchen und benutzte dabei die Jamin'sche<sup>6)</sup> Methode, die für stark compressible Flüssigkeiten (wie Wasser), meiner Meinung nach, als zuverlässig gelten kann, worauf ich in meinen folgenden Untersuchungen zurück zu kommen gedenke.

3. Wie bekannt, ergibt die Jamin'sche Methode beim Experiment diejenige Correction  $\gamma$  der Volumenveränderung des Piezometers, welche von der scheinbaren Compressibilität  $C$  der Flüssigkeit im Piezometer unter dem inneren Druck abzuziehen ist — um den Coëfficient der absoluten Compressibilität  $\alpha$  zu erhalten, d. h.:

1) Vom Hrn. Verf. für die Annalen bearbeitet nach der russischen Abhandlung: „Experimentelle Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften der Oele und Colloide.“ Abhandlungen der mathem. Abtheilung der Naturforschergesellschaft der Universität Odessa. 9. p. 139. 1889.

2) G. Quincke, Wied. Ann. 19. p. 401. 1883.

3) E. H. Amagat, Ann. de chim. et de phys. (5) 11. p. 535. 1877.

4) A. Kundt, Wied. Ann. 13. p. 110. 1881.

5) G. de Metz, Wied. Ann. 35. p. 497. 1888.

6) Jamin, Compt. rend. 66. p. 1104. 1868.



$$(1) \quad \alpha = \frac{C - \gamma}{V \cdot p},$$

wo  $V$  das Volumen des Piezometers und  $p$  den Druck in Atmosphären bedeuten;  $V$ ,  $C$  und  $\gamma$  sind immer in Kubikmillimetern angeführt.

4. Ich verfügte bei meinen Untersuchungen über folgende Instrumente:

a) Cailletet'sche<sup>1)</sup> Pumpe von Ducretet & Cie. in Paris construiert, welche rasch und leicht einen starken Druck ausübt und denselben auch sehr gut unterhält.

b) Luftmanometer<sup>2)</sup> vom Universitätsmechaniker J. Timtschenko, die Constanten von mir berechnet. Beim Beginn und Schluss einer Reihe von täglichen Beobachtungen nahm ich zum Quecksilbermanometer (bis 1,25 Atm.) meine Zuflucht, wodurch ich die Möglichkeit erhielt, auf der Scala des Luftmanometers den Punkt, welcher einem ganz bestimmten Drucke (gewöhnlich 0,25 Atm.) entspricht, festzustellen. Darauf berechnete ich nach dem Mariotte'schen Gesetz den Druck bei den anderen Punkten dieser Scala, indem ich die übrige (jetzt bekannte) Luftsäule halbirte. Bei der ersten Halbierung bekam ich je nach der Zimmertemperatur und dem Barometerstand den Druck von 1,652—1,661 Atm.; bei der zweiten — von 4,165 bis 4,187 Atm.; bei der dritten — von 9,294—9,340 Atm. Bei dem letzten Druck blieb ich gewöhnlich stehen. Der Gebrauch des Quecksilbermanometers bei meinen Beobachtungen befreite mich von jeder Correction und den damit verbundenen Fehlern.

5. Ich hielt es für nöthig, dem Piezometer eine andere Form als üblich zu geben, und zwar bestand die Aenderung im Capillaransatz  $bc$  (Fig. 1) am untern Theil des Piezometers  $ab$ . Dieser Ansatz bietet eine wesentliche, praktische Erleichterung beim Ausleeren des Gefäßes, sowie bei dessen Waschen und Trocknen, da der Gebrauch des gewöhnlichen Piezometers bei Experimenten mit zähen Flüssigkeiten sehr beschwerlich ist. Nach jedem Experiment, wenn eine Flüssigkeit durch eine andere ersetzt werden musste, schnitt ich einen unbedeutenden Theil der Spitze  $c$  ab; das Gefäß wurde dadurch an den Punkten  $c$  und  $d$  geöffnet, konnte leicht geleert und wieder

1) Jamin et Bouty, Cours de Phys. 1. fasc. I. p. 129. 1882.

2) Jamin et Bouty, l. c. p. 219 etc.

gefüllt werden. Diese Manipulation zieht keine überflüssigen Berechnungen der Gefäßcapacität  $V$  nach sich, da die letztere durch das Abschneiden der Spitze  $c$  kaum um 2 mm verändert wird; ich zog jedoch selbst diese Volumenveränderung in Betracht. Um Ungenauigkeiten zu begegnen, sowie zur Verlängerung des Gebrauches des Capillars  $bs$ , schnitt ich die Spitze  $c$  nicht mit dem Messer, sondern schliiff sie auf einem Steine ab. Bei meinen Untersuchungen hatte ich zwei Piezometer  $A$  und  $B$  zu meiner Verfügung, beide aus einem Glasrohr verfertigt; ihre Capacität  $V$  war:

$$V_A = 50622 \text{ cmm bei } 16^\circ \text{ C.}$$

$$V_B = 48272 \text{ cmm bei } 16^\circ \text{ C.}$$

und die Radien:

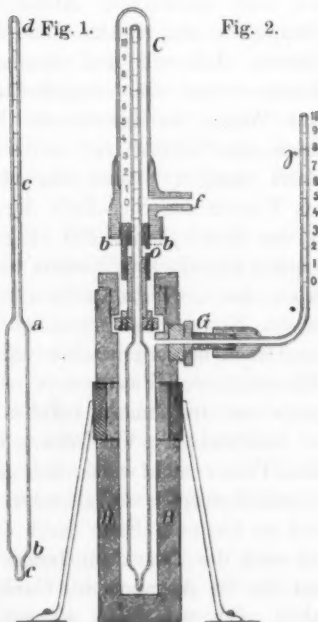
$$(A) \quad R_1 = 10,490 \text{ mm;}$$

$$R_0 = 8,285 \text{ mm.}$$

$$(B) \quad R_1 = 10,675 \text{ mm;}$$

$$R_0 = 8,495 \text{ mm.}$$

6. Das oben beschriebene Gefäß war ein für allemal mit gutem Siegelack in eine T-förmige Messinghülse  $aa$  (Fig. 2) eingekittet, wie sie gewöhnlich bei den Compressibilitätsversuchen der Gase mittelst der Cailletet'schen Pumpe angewendet wird. Auf die Messinghülse  $aa$  war ein anderes Messingrohr  $bb$  aufgesetzt, welches sich auf der ersten bewegte und oben ebenfalls versiegelt war, wobei berücksichtigt wurde, dass der Siegelack des Rohres  $bb$  sich mit dem der Hülse  $aa$  nicht verband. Der freie Raum zwischen den beiden Siegelackpfropfen war mit der äusseren Luft durch die Oeffnung  $o$  im Rohre  $bb$  verbunden.



Diese complicirte, nach der Idee des Hrn. Prof. Schwedoff ausgeführte Einrichtung wurde angewendet, um sicher zu sein, dass die Angaben des Correctionsrohres  $\gamma$  richtig waren. Das freie Ende des Rohres  $bb$  hatte einen Schraubengang, auf welchem sich eine Schraubenmutter bewegte, mit einer Vorrichtung für, das Einkitten der Glasglocke und für die Uebertragung des Druckes aus der Pumpe nach innen. Wenn der ganze Apparat zusammengeschraubt und aufgestellt ist (Fig. 2), dringt das Wasser aus der Pumpe durch die Oeffnung  $f$  in die Glocke, comprimirt die Luft in derselben und erniedrigt das Niveau im Capillarrohr  $C$ ; das Piezometer dehnt sich aus, und es verändert sich infolge dessen das Niveau im Correctionsrohre  $\gamma$ . Die Glasglocke war so lang, dass bei dem zehnfachen Atmosphärendruck das Wasser der Pumpe in das Innere der Capillare  $C$  nicht eindringen konnte. Ich will nun auseinandersetzen, warum ich dem Rohre  $aa\ bb$  eine complicirte Construction geben musste. Das Wasser in der Glocke befindet sich unter dem Einflusse des Luftdruckes, und wenn der Siegellackpfropfen aus einem einzigen Stücke von  $bb$  bis  $aa$  bestände, so könnte das Wasser den Siegellack durchdringen und aus der Glocke in den Stahleylinder  $BB$  (Fig. 2) treten, das Volumen des daselbst befindlichen Wassers vergrößern und die richtigen Angaben des Correctionsrohres  $\gamma$  beeinflussen. Da wir jedoch an der Niveauveränderung im Rohre  $\gamma$  die durch den inneren Druck hervorgebrachte elastische Ausdehnung (räumliche Dilatation) des Piezometers messen, so würden unsere Angaben auf Irrthümern beruhen. Es ist also klar, dass bei der beschriebenen Vorrichtung das Durchdringen des Wassers diese Fehler nicht nach sich ziehen konnte, wenn selbst der Siegellackpfropfen sich als schwach erweisen sollte. Das Wasser wird im letzteren Falle durch die Oeffnung  $o$  ausfliessen; freilich wird der Druck im Innern der Glocke fallen; das kann aber für die Angaben des Correctionsrohres keine Bedeutung haben. Ich muss aber bemerken, dass im Verlaufe meiner Untersuchungen kein Durchdringen des Siegellackpropfens und somit auch kein Ausfliessen des Wassers durch die Oeffnung  $o$  beobachtet wurde.

7. Den Stahleylinder  $BB$  mit dem Piezometer senkte

ich in einem grossen Eimer mit Wasser, der in Matten eingehüllt war; auf diese Weise erhielt ich das Piezometer auf der constanten Zimmertemperatur oder 0°.

8. Die Füllung des Piezometers ging immer bei einer Erwärmung der Flüssigkeit bis 100° C. in einem mit Hülfe der Carré'schen Pumpe<sup>1)</sup> erzeugten Vacuum vor sich; der grösste Theil der Flüssigkeiten kam dabei ins Sieden.

9. Da alle Messungen zur Berechnung der Angaben im Capillarrohr *C* und im Correctionsrohr  $\gamma$  führen, so musste dafür Sorge getragen werden, dass die Benetzung der Capillare *C* mit zähen Flüssigkeiten, wie Oelen und Colloiden, beseitigt wurde. Ich setzte deshalb den Oelen im Capillarrohr *C* 50 mm reines Benzol zu; anderen Flüssigkeiten ebensoviel Wasser oder Alkohol (bei Collodium duplex).

10. Meine Experimente führte ich folgendermaassen aus:

a) Ich bestimmte auf der Scala des Luftmanometers mittelst des Quersilbermanometers den einem halben Atmosphärendruck entsprechenden Theilstrich und berechnete danach, wie schon erwähnt, den Druck, welcher von 9,294–9,340 Atmosphären schwankte, je nach der Zimmertemperatur und dem Barometerstand.

b) Dann machte ich gleichzeitige Ablesungen: die eine an den Capillaren des Piezometers *C*, die andere am Correctionsrohr  $\gamma$  und die dritte an einem Alvergnyat'schen Thermometer, welches bis auf 0,02° C. eingetheilt war.

c) Steigerte ich langsam, mittelst der Pumpe, den Druck bis zum berechneten Theilstrich des Luftmanometers, liess ihm die nöthige Zeit zum constant werden und las wieder die Angaben der Röhre *C* und  $\gamma$ , sowie des Thermometers ab.

d) Verminderte ich langsam den Druck, liess ihn wieder constant werden und las die Angaben der Röhre *C* und  $\gamma$ , sowie des Thermometers ab.

e) Nach diesen Angaben berechnete ich den Compressibilitätscoëfficient  $\alpha$  der untersuchten Körper, nach der Formel (1), sowie den Coëfficient der elastischen Ausdehnung des Piezometers  $\delta$ , nach der Formel:

$$(2) \quad \delta = \frac{\gamma}{V \cdot p}.$$

1) Jamin et Bouty, l. c. p. 252.

f) Jeder Coëfficient  $\alpha$  ist das Mittel mehrerer Beobachtungen nach obigem Plan; ich berücksichtige dabei den Unterschied zwischen der Compression bei Vergrößerung des Druckes von 1—10 Atmosphären und der Ausdehnung bei Verminderung des Druckes von 10—1 Atmosphären. Ich bezeichne weiterhin den ersten Coëfficient mit  $\alpha_1$  und den zweiten mit  $\alpha_2$  und dem entsprechend die Angaben des Rohres  $C$  mit  $C_1$  und  $C_2$ , und des Rohres  $\gamma$  mit  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$ , d. h.:

$$(3) \quad \alpha_1 = \frac{C_1 - \gamma_1}{V \cdot p}, \quad \alpha_2 = \frac{C_2 - \gamma_2}{V \cdot p}.$$

Die Coëfficienten  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  sind meist verschieden.

11. Ich untersuchte vor allem die Compressibilität des Wassers, um meine Beobachtungen mit den bekannten Resultaten von Grassi<sup>1)</sup> zu vergleichen.

Tabelle I. Destillirtes Wasser. Piezometer B.

$p = 9,327$  Atmosphären;  $V_B = 48263$  cmm.

$C_1$	$C_2$	$t$	$\gamma_1$	$\gamma_2$
cmm	cmm		cmm	cmm
28,55	28,55	12,58° C.	7,05	7,05
28,55	28,55	"	7,00	7,05
28,50	28,50	"	7,00	7,05
28,55	28,50	"	7,10	7,00
28,50	28,55	"	7,15	7,10
28,50	28,50	12,59° C.	7,10	7,10
Mittel 28,52	28,52	12,58	7,07	7,06

$$\alpha_1 = 0,00004765; \quad \alpha_2 = 0,00004767$$

$$\alpha = \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2} = 0,00004766 = 47,66 \times 10^{-6}.$$

Diese Tabelle zeigt folgendes:

a) dass die Columnen  $C_1$  und  $C_2$ ,  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  gut übereinstimmen;

b) dass die Constante  $\alpha_1$  gleich ist der Constanten  $\alpha_2$ , d. h.  $\alpha_1 = \alpha_2$ , wodurch man ihr Mittel  $\alpha$  nehmen kann.

Für das Piezometer  $A$  fand ich, bei  $t = 12,58^\circ$  C.,  $\alpha = 47,20 \times 10^{-6}$ . Vergleichen wir diese Zahlen mit denjenigen anderer Beobachter bei  $t = 12,58^\circ$  C.:

Grassi . . . . .  $47,79 \times 10^{-6}$

Amaury und Descamps<sup>2)</sup>  $46,19 \times 10^{-6}$

1) Grassi, Ann. de chim. et de phys. (3) 31. p. 437. 1851.

2) Amaury und Descamps, Compt. rend. 68. p. 1564. 1869.

Röntgen und Schneider<sup>1)</sup>  $47,35 \times 10^{-6}$ De Metz . . . . .  $47,43 \times 10^{-6}$ 

so finden wir eine befriedigende Uebereinstimmung meiner Zahl mit anderen.

12. Alsdann schritt ich zur Untersuchung der Oele und Colloide. Oele: Ricinusöl, Olivenöl, Olivenöl mit Benzol (zur Hälfte), Olivenöl (ein Theil) mit Benzol (zwei Theile), Olivenöl mit flüssigem Paraffin 5,5 Proc. und 6,9 Proc., Leinöl, süßes Mandelöl, Lebertran, Benzol, Paraffin und Glycerin.

Colloide: Collodium duplex, Lösung von Gummi arabicum in Wasser, Lösung von Canadabalsam in Benzol (zur Hälfte), gelatinirender Leim, nichtgelatinirender Leim, Natronwasserglas, Lösung von Metaphosphorsäure in Wasser, Lösung von Zucker in Wasser.

13. Die Endresultate sind die folgenden, wobei ich in Betreff der Einzelheiten auf die Originalabhandlung verweise.<sup>2)</sup>

Tabelle II. Compressibilitätscoëfficienten der Oele und Colloiden  $10^6 \times \alpha$ .

Nr.	Substanz	Spec. Gew. <sup>3)</sup>	Absolute Compres. $\alpha 10^6$	$t^0$ C.
1	Ricinusöl . . . . .	0,963 bei 18,6° C.	47,234	14,94
2	Leinöl . . . . .	0,928 22,5°	51,825	14,78
3	Lebertran . . . . .	0,925 18,3°	53,404	14,82
4	Mandelöl (süßes) . . . . .	0,914 22,5°	53,473	14,75
5	Olivenöl mit 5,5 Proc. . . . .	0,908 18,3°	54,476	14,75
6	Olivenöl mit 6,9 Proc. <sup>flüss. Paraff.</sup> . . . . .	— —	54,788	14,91
7	Olivenöl . . . . .	0,914 16,8°	56,266	14,78
8	Olivenöl (1) mit Benzol (1) . . . . .	— —	64,496	14,77
9	Nichtgelatinirender Leim . . . . .	1,053 14,8°	44,337	12,18
10	Gummi arab. in Wasser . . . . .	1,041 14,0°	44,593	14,84
11	Gelatinirender Leim . . . . .	1,005 18,2°	48,488	11,67
12	Canadabalsam in Benzol . . . . .	0,950 15,0°	57,205	14,90
13	Collodium duplex . . . . .	0,807 15,0°	97,433	14,85
14	Flüssiges Paraffin . . . . .	0,860 17,0°	62,685	14,84
15	Benzol, krystallisirbar . . . . .	0,882 18,2°	74,690	14,77
16	Wasser, destillirtes . . . . .	1,000 15,0°	47,430	12,58
17	Glycerin . . . . .	1,245 16,5°	22,128	14,92
18	Metaphosphors. in Wasser . . . . .	1,545 13,5°	19,663	14,68
19	Zucker in Wasser . . . . .	1,350 13,5°	20,827	14,80
20	Natronwasserglas . . . . .	1,345 14,5°	25,509	14,64

1) Röntgen und Schneider, Wied. Ann. 32. p. 680. 1888.

2) G. de Metz, l. c. p. 194.

3) Das specifische Gewicht ist mittelst der Mohr'schen Wage bestimmt; das Gewicht des Wassers bei 15° C. ist als 1 angenommen.

14. Bevor ich zur Lösung der Frage auf Grund der vorhandenen Zahlen übergehe, muss ich folgende bemerkenswerthe Thatsachen besprechen, welche bei der Durchsicht der ausführlichen Tabellen der erwähnten Abhandlung auffallen.

a) Bei der Berechnung des Compressibilitätscoefficienten der Mischungen des Benzols mit Olivenöl und des Benzols mit flüssigem Paraffin, fand ich, dass der *Compressibilitätscoefficient der Mischung nicht immer als das Mittel der Compressibilitätscoefficienten der Gemengtheile angesehen werden kann*, und zwar bekam ich bei Benzol mit 5,5 Proc. Paraffin nach der Berechnung  $\kappa = 0,00005662$  und nach der Beobachtung  $\kappa = 0,00005447$ , d. h. eine geringere Zahl, als das Mittel. Ich hielt dieses Experiment für unrichtig und nahm eine Benzollösung mit 6,9 Proc. Paraffin; die Berechnung ergab wieder  $\kappa = 0,00005671$  und die Beobachtung  $\kappa = 0,00005479$ .

Ein ähnlicher Fall wird bei zwei Untersuchungen von Dupré und Page<sup>1)</sup> bezüglich der Compressibilität von wasserhaltigem Alkohol erwähnt.

Die Compressibilität der Mischungen des Benzols mit Olivenöl (zur Hälfte und zum Drittel), entspricht vollständig der Berechnung.

Danach entsteht die Frage, ob wir wohl im ersten Falle eine Wechselwirkung der gemischten Theile haben, welche im zweiten Falle nicht stattfindet.

b) Ich erwähnte bereits, dass man zwei Compressibilitätscoefficienten zu unterscheiden hat,  $\kappa_1$  und  $\kappa_2$ ; ich führe danach einige Compressibilitätscoefficienten des Benzols an, welche unter verschiedenen Umständen bestimmt wurden.

1. bei stationärem Druck . . . . .  $\kappa_1 = 0,00007598$
2. bei rasch zunehmendem Druck . . .  $\kappa_1 = 0,00007075$
3. bei rasch fallendem Druck . . . .  $\kappa_2 = 0,00006789$
4. bei mittelmässig fallendem Druck .  $\kappa_2 = 0,00006931$ .

Diese Zahlen zeigen nicht nur den Unterschied von  $\kappa_1$  und  $\kappa_2$ , sondern auch den Einfluss der Deformationszeit. Ein derartiger Unterschied der Coefficienten  $\kappa_1$  und  $\kappa_2$  ist wohl

1) Dupré und Page, Pogg. Ann. Erg.-Bd. 5. p. 237. 1871; Pogg. Ann. 148. p. 240. 1873.



der Temperaturveränderung von  $0,015 - 0,020^\circ \text{C.}$  zuzuschreiben. Es ist charakteristisch, dass fast immer  $\alpha_1 > \alpha_2$  ist. In der Tabelle II führe ich das Mittel an, d. h.  $\alpha = \frac{1}{2}(\alpha_1 + \alpha_2)$ . Bei der Vergrößerung des Druckes entstand eine Erwärmung, bei der Verminderung eine Abkühlung der Flüssigkeit; wenn wir also das Mittel nehmen, so nähern wir uns der richtigen Grösse des Compressibilitätscoefficienten.

c) Bei der Untersuchung einer zweiprocentigen Gelatine-lösung in Wasser, welche bei der Zimmertemperatur erstarrte, sank der Compressibilitätscoefficient mit der Zeit, infolge dessen wächst die Elasticität, und zwar war:

am 5. Januar 1889 . . . . .	$\alpha_1 = 0,05142$ ; $\alpha_2 = 0,05107$
3 Stunden später . . . . .	$\alpha_1 = 0,04973$ ; $\alpha_2 = 0,04945$
am 7. Januar 1889 . . . . .	$\alpha_1 = 0,04844$ ; $\alpha_2 = 0,04853$ .

Dieses Wachsthum der Elasticität bei Gelatine und Fischleim erwähnt im Jahre 1815 bereits Sir D. Brewster.<sup>1)</sup>

15. Die zahlreichen Experimente, welche nach der Jamin'schen Methode ausgeführt wurden, lehrten mich dieselbe noch mehr schätzen, als dies nach den Originalabhandlungen von Jamin selbst und von Hrn. Amaury und Descamps möglich war, da sich dieselben in theoretischer und experimenteller Hinsicht als unvollständig erwiesen. Hr. Ch. Ed. Guillaume<sup>2)</sup> suchte die theoretische Lücke zu ergänzen, um den nach dieser Methode erhaltenen Compressibilitätscoefficienten des Quecksilbers  $0,0187$  mit der Zahl  $0,03517$ <sup>3)</sup> von Regnault in Einklang zu bringen; jedoch gab die Unvollständigkeit der Experimentalangaben Hrn. Schumann<sup>4)</sup> mit Recht Veranlassung, gegen diese Methode Bedenken zu haben.

16. Indem ich alle Mittelwerthe des Correctionsrohres bei Erhöhung des Druckes  $\gamma_1$  (aus 25 Beobachtungsreihen für das Piezometer *B* und 12 Beobachtungsreihen für das Piezometer *A*) und bei dessen Sinken  $\gamma_2$  (aus ebensoviel Beobachtungsreihen) zusammenstelle, führe ich das Resultat meiner sämtlichen Beobachtungen in folgender Tabelle an.

1) Sir D. Brewster, Phil. Trans. 1815. p. 60.

2) Ch. Ed. Guillaume, Compt. rend. 103. p. 1183. 1886.

3) Regnault, Mém. de l'Inst. 21. p. 461. 1847.

4) Schumann, Wied. Ann. 31. p. 15. 1887.

Tabelle III. Schwankungen der Angaben  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  des Correctionsrohres.

	$\gamma_1$ mm	M. F.	W. F.	$\gamma_2$ mm	M. F.	W. F.
Piezometer A .	7,613	0,124	0,084	7,668	0,137	0,089
Piezometer B .	7,059	0,119	0,080	7,076	0,125	0,084

wo M. F. und W. F. mittlere und wahrscheinliche Fehler einer einzelnen Beobachtungsreihe bedeuten.

Wollen wir das Mittel von  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  nehmen, so bekommen wir:

$$\gamma_A = 7,640 \text{ mm}; \quad \gamma_B = 7,068 \text{ mm}.$$

Wenn wir nach den Werthen von  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$ , sowie nach der Formel (2) die Coëfficienten  $\delta_1$  und  $\delta_2$  berechnen für das mittlere Volumen  $V$  und den mittleren Druck  $p$ , so ergibt sich die folgende Tabelle.

Tabelle IV. Coëfficienten der elastischen Ausdehnung der Piezometer.

	$\delta_1 \times 10^6$	$\delta_2 \times 10^6$	Mittel $\delta \times 10^6$
Piezometer A . . . . .	16,126	16,243	16,184
Piezometer B . . . . .	15,709	15,746	15,728

Die angegebenen Zahlen rechtfertigen die Jamin'sche Methode für stark compressible Flüssigkeiten; man muss jedoch dem Correctionsrohr eine besondere Aufmerksamkeit zuwenden und erst auf Grund vieler Beobachtungen bei der einen oder der anderen Correctionsgrösse stehen bleiben. Ich rathe das Piezometer recht oft im Gefäss BB (Fig. 2) hin und her zu schieben und besonders darauf acht zu geben, dass keine Luftblasen in seinem inneren entstehen. Das Correctionsrohr darf nicht zu eng sein; bei meinen Versuchen betrug der Radius die Grösse 0,407 mm.

17. Die bisherigen Resultate sind danach die folgenden:

a) Die Methode, welche Jamin vorgeschlagen hat, verlangt eine experimentelle Correction  $\gamma$  und ergibt ein genaues Resultat, wenn die untersuchten Flüssigkeiten zu der Gruppe

der stark compressiblen gehören. Etwaige Fehler übersteigen nicht 1—2 Proc.

b) Man hat zu unterscheiden die Compressibilitätscoëfficienten der Flüssigkeit bei der Steigerung des Druckes  $\alpha_1$  von den Ausdehnungcoëfficienten  $\alpha_2$  beim Sinken des Druckes. Die Mehrzahl der Flüssigkeiten ergibt  $\alpha_1 > \alpha_2$ . Ich schreibe diesen Unterschied einer möglichen Temperaturveränderung zu. Die Experimente mit Olivenöl, flüssigem Paraffin, Olivenöl mit 5,5 Proc. und 6,9 Proc. Paraffin und Mandelöl ergaben, dass die Niveauveränderung im Capillarrohr *C* auf ein Kubikmillimeter der Temperaturveränderung von 0,02 bis 0,03° C. entspricht. Wenn man nun in Betracht zieht, dass die Angaben  $C_1$  und  $C_2$  bei keinem einzigen von meinen Versuchen die Differenz von 1 cmm erreichen, sondern im Gegentheil sich viel mehr nähern, so erklären sich diese Differenzen durch Temperaturschwankungen im Inneren der Flüssigkeit von ungefähr 0,01—0,015° C. Regnault's<sup>1)</sup> Untersuchung mit Wasser rechtfertigt diese Ansicht; deshalb nehme ich auch als Coëfficient der absoluten Compressibilität  $\alpha = \frac{1}{2}(\alpha_1 + \alpha_2)$ .

c) Manche Flüssigkeiten ergeben für den Compressibilitätscoëfficienten sehr voneinander abweichende Grössen; dazu gehören Benzol und gelatinirender Leim. Beim Benzol hängt der Coëfficient von der Art und Weise seiner Bestimmung ab; beim gelatinirenden Leim von der Zeit.

d) Man kann den Compressibilitätscoëfficienten der Gemenge nicht immer aus den Compressibilitätscoëfficienten ihrer einzelnen Theile berechnen.

e) Eine directe Beziehung zwischen den Coëfficienten  $\alpha$  der Tabelle II bei der Compressibilität oder Volumenelasticität und der optischen Wirkung des Hrn. Kundt ist nicht aufzufinden.

Ich möchte noch hieran die Bemerkung knüpfen, dass die Doppelbrechung des Lichtes in rotirenden Flüssigkeiten einzig von der Existenz vegetabiler und thierischer Theilchen in den Oelen und Colloiden abhängt. Die zahlreichen Experimente von Hrn. Brewster, Ehrenberg, Boeck, Carpentier,

1) Regnault, l. c. p. 464.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XLl.

v. Erlach, Steeg, C. Müller, Schwendener, v. Ebner, Ambrohn und anderen Beobachtern beweisen, dass die Doppelbrechung den organischen Geweben eigen ist. Ich glaube, dass die reinen Flüssigkeiten wie Wasser, Alkohol, Aether überhaupt keine Kundt'sche Doppelbrechung erzeugen können; dagegen die Lösungen solche hervorbringen. Zu der Kategorie der Lösungen rechne ich Oele und Colloide. Es scheint mir, dass die Deformationen der organischen Theilchen, welche durch die innere Reibung der rotirenden Flüssigkeiten hervorgerufen sind, genügen, um die Doppelbrechung zu erzeugen, weshalb wir sie auch bei den meisten Oelen und Colloiden finden. In den Salzlösungen sind diese Deformationen zu gering, um einen Gangunterschied der Lichtstrahlen zu erzeugen.

Phys. Labor. d. Univ. Odessa, den 4. August 1890.

## II. *Ueber die Hydrodiffusion; von Otto Wiedeburg.*

Die Frage nach dem Grundgesetz der Hydrodiffusion, der Verbreitung eines gelösten Stoffes in seinem Lösungsmittel, harret noch immer ihrer endgültigen Beantwortung. Das von A. Fick im Jahre 1855 aufgestellte Grundgesetz, das eigentlich nur eine wesentliche Analogie zwischen den Erscheinungen der Diffusion und der Wärmeleitung constatirt, ist bisher den Berechnungen der quantitativen Diffusionsversuche stets zu Grunde gelegt worden, hat sich aber — gerade wie auf dem Gebiet der Wärmeleitung das Fourier'sche Grundgesetz — mit den Versuchsergebnissen nicht in genügender Uebereinstimmung erwiesen. Hier wie dort muss man also, um eine bessere Uebereinstimmung zu erzielen, zu einer Verallgemeinerung des Grundgesetzes seine Zuflucht nehmen. Die vorliegende Arbeit soll den Weg zeigen, wie durch solch allgemeinere Behandlung der Diffusionserscheinungen und zweckentsprechende Versuche das zu erreichen ist, woran uns auf diesem Gebiet am meisten gelegen sein muss: die Kenntniss der wahren Stoffconstanten, welche die Diffusionsvorgänge quantitativ bestimmen.

Es sei dabei gleich hier darauf hingewiesen, dass die Grundlage der Entwicklungen eine rein formale Erweiterung des Fick'schen Gesetzes bildet, der sich jedes auf theoretischem Wege abzuleitende Grundgesetz mehr oder weniger annähern wird, falls es nur eine später zu erwähnende Bedingung erfüllt.

### I. Mathematische Behandlung der Diffusionsvorgänge.

Berechnung der Versuche auf Grund des Fick'schen Gesetzes.<sup>1)</sup>

Befindet sich in einem cylindrischen Gefäss eine Salzlösung<sup>2)</sup>, deren Concentration  $u$  zu jeder Zeit  $t$  nur in Rich-

1) Eine gute Uebersicht über die bisherige mathematische und experimentelle Behandlung der Diffusion gibt die Inaugural-Dissertation von Dojes, *Diffusie tusschen Vloeistoffen*, Leiden 1887.

2) „Salzlösung“ ist allgemein als „Lösung irgend eines Stoffes“ zu

tung der zur  $x$ -Axe genommenen Cylinderaxe variirt, sodass  $u = u(x, t)$ , so ist nach Fick<sup>1)</sup> die im Zeitelement  $dt$  an der Stelle  $x$  aus einer Schicht höherer in eine solche niedriger Concentration durch den Querschnitt  $q$  übertretende Salzmenge  $dQ$  proportional  $dt$ ,  $q$  und dem Concentrationsgefälle  $du/dx$ , sodass das Grundgesetz durch die Formel dargestellt wird:

$$dQ = \pm kq \frac{\partial u}{\partial x} dt.$$

wo das positive oder negative Vorzeichen zu setzen, je nachdem die Richtung der wachsenden Concentrationen zur positiven oder negativen  $x$  Axe genommen.

Hierbei ist  $k$  eine mit dem Namen Diffusionscoëfficient belegte Grösse, die nach Fick's Annahme nur von der chemischen Natur und der Temperatur des gelösten Stoffes abhängig sein soll. Diese ihrem absoluten Werth nach für die verschiedenen Stoffe zu bestimmen, ist seither das Bestreben einer Reihe von Experimentatoren gewesen. Für die verschiedenen Versuchsanordnungen berechnet sich die Concentration  $u$  und weiterhin die in endlicher Zeit  $T$  an einer bestimmten Stelle — es soll dies immer die Stelle  $x=0$  sein — übergetretene Salzmenge, das Diffusionsproduct  $Q$ , auf Grund der aus obiger Annahme folgenden Differentialgleichung:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = k \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$$

mit Rücksicht auf die jeweiligen Anfangs- und Grenzbedingungen. Um später darauf Bezug nehmen zu können, mögen hier für die wichtigsten Fälle die betreffenden Formeln zusammengestellt werden.

I. Wird an zwei um  $h$  voneinander entfernten Stellen des Cylinders (bei  $x=0$  und  $x=h$  der positiv nach unten gerechneten  $x$ -Axe) die Concentration der Lösung constant erhalten  $= c_0$  bzw.  $c_h > c_0$ , so findet ein stationärer Diffusionsstrom statt, derart, dass zu jeder Zeit die Concentration:

$$u = \frac{c_h - c_0}{h} x + c_0,$$

verstehen; „Concentration“ ist die in 1 ccm enthaltene Menge des gelösten Stoffes in Gramm.

1) Fick, Pogg. Ann. 94. p. 59. 1855.

und also für jeden Querschnitt das Diffusionsproduct:

$$Q = kq \frac{c_h - c_0}{h} T.$$

II. Ist zur Zeit  $t = 0$  ein Diffusionscylinder von der Höhe  $h$  mit Lösung von der Concentration  $u_0$  gefüllt, und wird an dem einen Ende die Concentration constant gehalten ( $u_{x=0} = c$ ), während durch das andere Ende kein Salz ein- oder austreten kann  $[(\partial u / \partial x)_{x=h} = 0]$ , so ist die Concentration als Function von  $x$  und  $t$  gegeben durch:

$$u = c + 4 \frac{u_0 - c}{\pi} \cdot \sum_0^{\infty} \frac{1}{2p+1} \sin(2p+1) \frac{\pi}{2} \frac{x}{h} \cdot e^{-\left(\frac{2p+1}{2} \frac{\pi}{h}\right)^2 kt},$$

wonach das Diffusionsproduct für das offene Ende des Cylinders sich ergibt als:

$$Q = (u_0 - c) q h \left( 1 - \frac{8}{\pi^2} \cdot \sum_0^{\infty} \frac{1}{(2p+1)^2} e^{-\left(\frac{2p+1}{2} \frac{\pi}{h}\right)^2 kt} \right);$$

ist der Cylinder unendlich lang, so lassen sich diese Grössen mit Hülfe der Function:

$$U(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-\beta^2} d\beta$$

auch darstellen in der Form:

$$u = c + (u_0 - c) \left[ 1 - U \left( \frac{x}{2\sqrt{kt}} \right) \right]$$

und

$$Q = 2q(u_0 - c) \sqrt{\frac{kt}{\pi}}.$$

Bei dem Versuche ist nun entweder  $c = 0$  und  $u_0 = u_0$ : das Salz diffundirt aus dem Cylinder in das stets reine Lösungsmittel, oder es ist  $c = c$  und  $u_0 = 0$ : das Salz diffundirt aus einer Schicht constanter Concentration in den ursprünglich mit dem reinen Lösungsmittel gefüllten Cylinder. Die beiden Fälle mögen als II<sub>a</sub> und II<sub>b</sub> unterschieden werden.

III. Zur Zeit  $t = 0$  sei ein Cylinder vom Querschnitt  $q$  und der Höhe  $2h$  in der unteren Hälfte mit Lösung von der Concentration  $u_0$ , in der oberen mit solcher von  $v_0 < u_0$  gefüllt, ferner während des ganzen Versuches an beiden Enden geschlossen, so ist, wenn die  $x$ -Axe von der Mitte nach oben positiv gerechnet wird:



$$u = \frac{u_0 + v_0}{2} - 2 \frac{u_0 - v_0}{\pi} \cdot \sum_0^{\infty} \frac{1}{2p+1} \sin(2p+1) \frac{\pi}{2} \frac{x}{h} e^{-\left(\frac{2p+1}{2} \frac{\pi}{h}\right)^2 kt},$$

und also die aus der unteren in die obere Hälfte übertretende Salzmenge:

$$Q = \frac{(u_0 - v_0) q h}{2} \left( 1 - \frac{8}{\pi^2} \cdot \sum_0^{\infty} \frac{1}{(2p+1)^2} e^{-\left(\frac{2p+1}{2} \frac{\pi}{h}\right)^2 kt} \right);$$

liegen die beiden geschlossenen Enden in unendlicher Entfernung von der im Endlichen befindlichen Mitte, so ist:

$$u = v_0 + \frac{u_0 - v_0}{2} \cdot U\left(\frac{x}{2\sqrt{kt}}\right)$$

und

$$Q = q(u_0 - v_0) \sqrt{\frac{kt}{\pi}};$$

meist ist  $v_0 = 0$ ; über einer Säule Lösung befindet sich ursprünglich eine Säule des reinen Lösungsmittels: Fall III<sub>a</sub>.

Da man es in Wirklichkeit stets mit endlichen Cylindern zu thun hat, so müsste man in den Fällen II und III zur Berechnung von  $k$  aus  $Q$  eigentlich immer die nach Exponentialfunctionen fortschreitenden Reihen benutzen: Stefan<sup>1)</sup> hat aber gezeigt, dass man, wenn es auf eine Ungenauigkeit von etwa 0,1 Proc. in der Darstellung von  $Q$  nicht ankommt, entweder die für unendlich lange Cylinder gültigen Formeln:  $Q = \text{const.} \sqrt{kt/\pi}$ , oder die aus den Reihen durch Vernachlässigung der höheren Glieder sich ergebenden abgekürzten Formeln:

$$Q = \text{const.} \left( \frac{\pi^2}{8} - e^{-\frac{\pi^2 kt}{4h^2}} \right)$$

benutzen kann, erstere, wenn  $kt/h^2 < 0,22$ , letztere, wenn  $kt/h^2 > 0,22$ .

#### Erweiterung des Grundgesetzes.

Die vorstehenden Formeln sind, wie schon erwähnt, nicht völlig geeignet, die Beobachtungsergebnisse darzustellen; insbesondere hat sich gezeigt, dass die auf Grund dieser Formeln berechnete Grösse  $k$  nicht nur von der chemischen Natur und der Temperatur des gelösten Körpers, sondern auch von der Anfangsconcentration ( $u_0$ ) abhängig ist. Wenn

1) Stefan, Wien. Ber. 77. p. 371. 1878.

auch die Angaben der Beobachter über diese Abhängigkeit des  $k$  von  $u_0$  bei einigen Stoffen sich noch widersprechen, so darf man doch soviel als feststehend ansehen, dass dem Fick'schen Gesetz höchstens eine beschränkte Gültigkeit beigelegt werden kann.

Man hat dasselbe mehrfach<sup>1)</sup> dadurch zu stützen gesucht, dass man unter Anwendung „unendlich langer“ Säulen das Vorrücken einer Stelle bestimmter Concentration beobachtete. Aus den unter II angeführten Formeln (Fall  $c = c$ ,  $u_0 = 0$ ) ergibt sich, dass bei Gültigkeit des Fick'schen Gesetzes für dies Vorrücken um die Strecke  $x$  während der Zeit  $t$  vom Anfang an die Gleichung:

$$\frac{x}{2\sqrt{kt}} = \text{const.}, \text{ also } \frac{x}{\sqrt{t}} = \text{const.}$$

gelten müsste. Dieselbe ist in der That auch fast stets gut bestätigt gefunden worden. Man darf aber aus ihrem Bestehen nicht rückwärts auf die Gültigkeit des Fick'schen Gesetzes schliessen: denn sie besagt nur, dass die Concentration als Function von  $x$  und  $t$  diese Variablen nur in der Verbindung  $x/\sqrt{t}$  enthält, und das ist, wie sich bald zeigen wird, auch im Falle anderer Grundgesetze möglich.

Die allgemeinste Annahme, die man über den Elementarvorgang der Hydrodiffusion machen darf, ist die, dass die aus einer Schicht Lösung in die benachbarte geringerer Concentration übertretende Salzmenge nur abhängig sei von den Concentrationen dieser beiden, nicht auch von denen der entfernteren Schichten; es ist:

$$dQ = q \cdot f(u, u + du) \cdot dt;$$

die Entwicklung nach dem Taylor'schen Satze liefert:

$$f(u, u + du) = f(u, u) + \left( \frac{\partial f(u, v)}{\partial v} \right)_{v=u} du + + +$$

oder, da natürlich  $f(u, u) = 0$ , so ist bei Vernachlässigung der Glieder höherer Ordnung zu setzen:

$$dQ = q \cdot \varphi(u) \cdot \frac{\partial u}{\partial x} \cdot dt;$$

1) Detlefsen, Zeitschr. zur Förd. des physik. Unterr. 2. p. 249. 1885; Coleman, Proc. Edinb. Roy. Soc. 14. p. 374. 1887 und 15. p. 249. 1888; Chabry, Journ. de Phys. (2) 7. p. 114. 1888; Voigtländer, Zeitschr. f. physik. Chem. 3. p. 316. 1889.

ist nun diese theoretisch abzuleitende Function  $q(u)$  für  $u=0$  endlich, so lässt sie sich in eine nach ganzen positiven Potenzen von  $u$  fortschreitende Reihe entwickeln, von der in erster Annäherung schon die Glieder zweiter Ordnung nach  $u$  vernachlässigt werden können.

Es soll also im Folgenden der Versuch gemacht werden, die Beobachtungsergebnisse besser, als es bisher mit Hülfe des Fick'schen Gesetzes möglich war, darzustellen unter Anwendung des Grundgesetzes:

$$dQ = \pm qK(1 + \kappa u) \frac{\partial u}{\partial x} dt,$$

und dabei die Zahlenwerthe der Constanten  $K$  und  $\kappa$  für einige Stoffe zu ermitteln.

Hr. Nernst<sup>1)</sup> hat neuerdings im Verfolg der van 't Hoff-Arrhenius'schen Lösungstheorie das Grundgesetz der Hydrodiffusion abzuleiten gesucht. Danach sind die treibenden Kräfte gegeben theils durch den mit der Concentration veränderlichen „osmotischen Druck“, theils (bei Electrolyten) durch electrostatische Wirkungen der infolge der Dissociation der Molecüle auftretenden freien Electricität<sup>2)</sup>, während als Maass der Reibung, welche die im Lösungsmittel wandernden Theilchen (die Ionen der zersetzten und die unzersetzten Molecüle) erfahren, die von Hrn. Kohlrausch<sup>3)</sup> aus der electricischen Leitungsfähigkeit und den Ueberführungszahlen berechneten, resp. diesen analoge Kräfte angenommen werden. Nach Hrn. Nernst ist im allgemeinsten Fall eines nur zum Bruchtheil  $\alpha$  (Activitätscoëfficient) dissociirten Electrolytes die aus einer Schicht mit der Molecularconcentration  $c$  (Anzahl der Grammmolecüle im Cubikcentimeter) in die benachbarte übertretende Salzmenge:

$$dQ = \pm q \cdot \left( \frac{1}{J_m} f' [c(1-\alpha)] \cdot \frac{\partial [c(1-\alpha)]}{\partial x} + \frac{1}{J_a u + v} f''(c\alpha) \frac{\partial (c\alpha)}{\partial x} \right) m dt,$$

wenn  $m$  das Moleculargewicht,  $u$  und  $v$  die Beweglichkeit des Kation und Anion, wie sie Hr. Kohlrausch eingeführt,  $J_a$

1) Nernst, Zeitschr. für physik. Chem. 2. p. 613. 1888.

2) Vgl. Planck, Wied. Ann. 39. p. 161. 1890.

3) Kohlrausch, Wied. Ann. 6. p. 145. 1879.

resp.  $J_m$  die Kräfte, die auf das Anion, resp. das unzersetzte Molecül wirken müssen, damit dasselbe unter den gegebenen Verhältnissen mit der Geschwindigkeit 1 cm/sec. wandert, endlich  $p = f(y)$  der den Gasgesetzen gehorchende osmotische Druck in seiner Abhängigkeit von der Concentration,  $f'(y)$  dessen Differentialquotient.

Auf Grund dieser Theorie wäre also die oben eingeführte Function  $\varphi(u)$  gegeben durch:

$$\varphi(cm) = \frac{1}{J_m} f' [c(1-\alpha)] \frac{d[c(1-\alpha)]}{dc} + \frac{1}{J_a} \frac{2u}{u+v} f'(c\alpha) \frac{d(c\alpha)}{dc}.$$

Sämmtliche hier auftretende Grössen  $\alpha$ ,  $u$ ,  $v$ ,  $J_a$ ,  $J_m$ ,  $f'$  sind als Functionen der Concentration  $c$  anzusehen, und man erkennt aus vorstehendem auch, dass die Natur der Function  $\varphi(u)$  sehr wohl für die verschiedenen Stoffe derart verschieden sein kann, dass mit wachsendem  $u$  bald ein Wachsen, bald ein Abnehmen von  $\varphi(u)$  statt hat. Die Ansicht von v. Wroblewski <sup>1)</sup>, dass dies „mit den bisher bekannten Eigenschaften der Flüssigkeiten in keinen Zusammenhang zu bringen sei“, dürfte angesichts der neuen Lösungstheorie nicht mehr haltbar sein. Danach wird man denn auch für die Constante  $\alpha$  in der Entwicklung der Function  $\varphi(u)$  je nach der Natur des Stoffes sowohl positive als negative Werthe zu erwarten haben.

Was die Constante  $K$  anlangt, so lässt sich diese nach obigem als Grenzwert der Function  $\varphi(cm)$  für  $c=0$  leicht ermitteln. Nach Hrn. Arrhenius ist bei unendlicher Verdünnung die Dissociation vollkommen, also  $\alpha=1$ , ferner ist  $f'(0)=RT$ , wo  $R$  die absolute Gasconstante,  $T$  die absolute Temperatur; mithin wird:

$$K = \frac{1}{J_a} \frac{2u}{u+v} RT;$$

drückt man noch  $J_a$  durch  $v$  aus, so erhält man z. B. für die Temperatur 18° C.:

$$K_{18} = \frac{u_{18} v_{18}}{u_{18} + v_{18}} \cdot 5,527 \text{ in cm}^2 \text{ sec}^{-1}.$$

1) v. Wroblewski, Wied. Ann. 13. p. 608. 1881.

Berechnung der Versuche nach dem erweiterten Grundgesetz.

Aus dem oben aufgestellten Grundgesetz:

$$dQ = \pm q \cdot K (1 + \kappa u) \frac{\partial u}{\partial x} dt$$

ergibt sich zur Berechnung von  $u$  als Function von  $x$  und  $t$  die Differentialgleichung:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ K (1 + \kappa u) \frac{\partial u}{\partial x} \right].$$

Auf Grund dieser gilt es nun, für die verschiedenen Versuchsanordnungen die der Beobachtung zugänglichen Grössen zu berechnen.

I. Dies ist sehr leicht für den stationären Zustand, der bestimmt ist durch die Bedingung, dass zu allen Zeiten

$$\text{für } x = 0 \quad u = c_0, \quad \text{für } x = h \quad u = c_h \quad \text{sei.}$$

Aus der Differentialgleichung ergibt sich:

$$(1 + \kappa u) \frac{\partial u}{\partial x} = a,$$

und diese Constante  $a$  bestimmt sich weiterhin aus der Gleichung  $u + (\kappa/2)u^2 = ax + b$  und obigen Bedingungen derart, dass:

$$a = \frac{c_h - c_0}{h} \left( 1 + \kappa \frac{c_h + c_0}{2} \right);$$

Danach ergibt sich das Diffusionsproduct:

$$Q = q \cdot K \left( 1 + \kappa \frac{c_h + c_0}{2} \right) \cdot \frac{c_h - c_0}{h} \cdot T,$$

also in einer Form, die mit der oben aus der Fick'schen Gleichung abgeleiteten dem Wesen nach übereinstimmt.

II. Geht man weiter dazu über, auch die Fälle in der Zeit variabler Diffusionsströme zu berechnen, so gilt es, die Differentialgleichung:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = K \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{K\kappa}{2} \frac{\partial^2 (u^2)}{\partial x^2}$$

zu integrieren. Da eine strenge Durchführung dieser Aufgabe bisher wohl nicht möglich ist, so sieht man sich darauf angewiesen, ein Näherungsverfahren anzuwenden, und zwar ist dies auch nur für den Fall angängig, dass man es mit unendlich langen Cylindern zu thun hat. Der im Folgenden

eingeschlagene Weg ist zuerst wohl von Kirchhoff<sup>1)</sup> angegeben und zur Berechnung der Versuche über die Wärmeleitung fester Körper angewandt. Die Rechnung musste nur weitergeführt werden, um den Ausdruck für die vornehmlich beobachtete Grösse  $Q$  zu erhalten.

Der oben unter II besprochene Fall möge durch die Annahme  $c = 0$  vereinfacht werden; es ist dann also die Versuchsanordnung ausgedrückt in den Bedingungen, dass für

$$t = 0 \text{ und } 0 < x < +\infty \quad u = u_0, \quad \text{für}$$

$$t = t \text{ und } x = 0 \quad u = 0, \quad \text{für}$$

$$t = t \text{ und } x = \infty \quad \frac{\partial u}{\partial x} = 0 \quad \text{sei.}$$

Wäre  $\kappa = 0$ , so hätte man als Integral der Differentialgleichung, wie oben erwähnt, unter diesen Bedingungen:

$$\bar{u} = u_0 \left[ 1 - U \left( \frac{x}{2\sqrt{Kt}} \right) \right];$$

für diese im Folgenden viel benutzte Function:

$$U(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^\infty e^{-\beta^2} d\beta$$

(man bezeichnet  $1 - U(z)$  meist als die Kramp'sche Transcendente) gelten die Formeln:

$$U(+z) + U(-z) = 2, \quad U(+\infty) = 0, \quad U(0) = 1, \quad U(-\infty) = 2,$$

$$\frac{dU}{dz} = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-z^2}, \quad \frac{d^2U}{dz^2} = +\frac{4}{\sqrt{\pi}} z e^{-z^2}, \quad \text{also } \frac{d^3U}{dz^3} + 2z \frac{dU}{dz} = 0,$$

$$\int_0^z z U dz = \frac{z^3 U}{2} + \frac{1-U}{4} - \frac{z e^{-z^2}}{2\sqrt{\pi}},$$

$$\int_0^z z U^2 dz = \frac{z^3 U^2}{2} + \frac{1-U^2}{4} - \frac{U z e^{-z^2}}{\sqrt{\pi}} - \frac{1}{2\pi} (1 - e^{-2z^2});$$

um nun eine annäherungsweise Integration obiger Differentialgleichung zu ermöglichen, setze man in dem Glied, das den Factor  $\kappa$  enthält, für  $u$  den im Fall  $\kappa = 0$  sich ergebenden Werth  $\bar{u} = u_0 (1 - U)$ ; dann kann man die nunmehr lineare Gleichung integrieren durch eine Function  $u$ , die  $x$

1) Kirchhoff u. Hansemann, Wied. Ann. 9. p. 1. 1880; vgl. p. 22.

und  $t$  gerade wie die Function  $\bar{u}$  nur in der Verbindung  $z = x/2\sqrt{Kt}$  enthält; da dann:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{1}{2} \frac{z}{t} \frac{du}{dz}, \quad \frac{\partial u}{\partial x} = \frac{1}{2\sqrt{Kt}} \frac{du}{dz}, \quad \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{1}{4Kt} \frac{d^2 u}{dz^2},$$

$$\frac{\partial^2(\bar{u})^2}{\partial x^2} = \frac{1}{4Kt} \cdot \frac{d^2(\bar{u})^2}{dz^2},$$

so lässt sich die partielle Differentialgleichung umformen in die gewöhnliche:

$$\frac{d^2 u}{dz^2} + 2z \frac{du}{dz} = -\frac{x u_0^2}{2} \frac{d^2(1-U)^2}{dz^2},$$

die nun zu integrieren ist durch den Ausdruck  $u = A + BU$ , wo die Functionen  $A$  und  $B$  von  $z$  sich bestimmen aus den Gleichungen:

$$\frac{dB}{dz} \frac{dU}{dz} = -\frac{x u_0^2}{2} \frac{d^2(1-U)^2}{dz^2} \quad \text{und} \quad \frac{dA}{dz} = -U \frac{dB}{dz};$$

unter Berücksichtigung der oben verzeichneten Formeln für  $U$  erhält man:

$$B = \mathfrak{B} - x u_0^2 z^2 + x u_0^2 z^2 U + x u_0^2 \frac{1-U}{2} - \frac{x u_0^2 z e^{-z^2}}{\sqrt{\pi}} - x u_0^2 U,$$

$$A = \mathfrak{A} + x u_0^2 z^2 U + x u_0^2 \frac{1-U}{2} - \frac{x u_0^2 z e^{-z^2}}{\sqrt{\pi}} - x u_0^2 z^2 U^2 - x u_0^2 \frac{1-U^2}{2}$$

$$+ 2x u_0^2 \frac{U z e^{-z^2}}{\sqrt{\pi}} + \frac{x u_0^2}{\pi} (1 - e^{-2z^2}) + \frac{x u_0^2}{2} U^2,$$

und danach:

$$u = \mathfrak{A} + \mathfrak{B} U - \frac{x u_0^2}{\sqrt{\pi}} z e^{-z^2} + \frac{x u_0^2}{\sqrt{\pi}} U z e^{-z^2} + \frac{x u_0^2}{\pi} (1 - e^{-2z^2}) - \frac{x u_0^2}{2} U^2;$$

die Integrationsconstanten  $\mathfrak{A}$  und  $\mathfrak{B}$  bestimmen sich durch die Versuchsbedingungen (in der Form, dass für  $z=0$   $u=0$  und für  $z=+\infty$   $u=u_0$  sein soll) derart, dass:

$$\mathfrak{A} = u_0 - \frac{x u_0^2}{\pi}, \quad \mathfrak{B} = \frac{x u_0^2}{2} + \frac{x u_0^2}{\pi} - u_0.$$

Um nun aus dem gewonnenen Integral das Diffusionsproduct

$$Q = qK \cdot \int_0^T (1 + x u_{z=0}) \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_{z=0} dt$$

zu berechnen, hat man

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{1}{2\sqrt{Kt}} \frac{du}{dz}$$

zu bilden; man findet:



$$\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{u_0}{\sqrt{\pi K t}} \cdot \left(1 + \frac{x u_0}{2} - \frac{x u_0}{\pi}\right);$$

da überdies  $u_{x=0} = 0$ , so ergibt sich:

$$Q = 2q u_0 \left[1 + \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{\pi}\right) x u_0\right] \cdot \sqrt{\frac{K T}{\pi}}.$$

Vergleicht man diesen Ausdruck mit dem auf Grund des Fick'schen Gesetzes abgeleiteten, so zeigen dieselben vollkommene Uebereinstimmung, wenn man setzt:

$$h = K \left[1 + \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{\pi}\right) x u_0\right]^3.$$

III. Auf ganz demselben Wege lässt sich die erweiterte Differentialgleichung integrieren für den oben unter III besprochenen Fall, der dargestellt ist durch die Bedingungen, dass:

$$\text{für } t = 0 \quad \text{und} \quad 0 < x < +\infty \quad u = v_0,$$

$$\text{für } t = 0 \quad \text{und} \quad -\infty < x < 0 \quad u = u_0 > v_0,$$

$$\text{für } t = t \quad \text{und} \quad x = \pm \infty \quad \frac{\partial u}{\partial x} = 0;$$

hier ist  $\bar{u} = v_0 + (u_0 - v_0/2) U$ ; man erhält als Integral:

$$u = \mathfrak{A} + \mathfrak{B} U + \frac{x v_0 (u_0 - v_0)}{2 \sqrt{\pi}} z e^{-z^2} + \frac{x (u_0 - v_0)^2}{4 \sqrt{\pi}} U z e^{-z^2} \\ + \frac{x (u_0 - v_0)^2}{4 \cdot \pi} (1 - e^{-2z^2}) - \frac{x (u_0 - v_0)^2}{8} (1 - U + U^2) - \frac{x v_0 (u_0 - v_0)}{4} (1 - U)$$

$$\text{mit} \quad \mathfrak{A} = v_0 + \frac{x (u_0 - v_0)^2}{4} \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{\pi}\right) + \frac{x v_0 (u_0 - v_0)}{4},$$

$$\mathfrak{B} = \frac{u_0 - v_0}{2} + \frac{x (u_0 - v_0)^2}{8} - \frac{x v_0 (u_0 - v_0)}{4},$$

daraus dann:

$$Q = q(u_0 - v_0) \cdot \left[1 - \frac{x}{4} (u_0 + v_0)\right] \cdot \left[1 + x \frac{u_0 + v_0}{2} + \frac{x^2 (u_0 - v_0)^2}{4} \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{\pi}\right)\right] \cdot \sqrt{\frac{K T}{\pi}};$$

auch hier zeigt sich Identität mit der Fick'schen Darstellung, wenn man setzt:

$$h = K \left[1 + \frac{x(u_0 + v_0)}{4} - \frac{x^2 u_0 v_0}{2} - \frac{x^2 (u_0 - v_0)^2}{4\pi} - \frac{x^3 (u_0 + v_0) (u_0 - v_0)^2}{16} \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{\pi}\right)\right]^2.$$

Bedeutung des „Diffusionscoefficienten“.

Ueberblickt man jetzt die Ergebnisse, zu denen die Integration der erweiterten Differentialgleichung geführt hat, so zeigt sich, dass in allen Fällen die äussere Form der

für das Diffusionsproduct erhaltenen Ausdrücke sich völlig deckt mit der auf Grund der Fick'schen Annahme abgeleiteten; nur darf man der hier auftretenden Grösse  $k$  nicht die Bedeutung einer Stoffconstanten zuschreiben.

Der bei Versuchen mit „unendlich langen“ Cylindern aus dem Diffusionsproduct nach den bisher üblichen Formeln berechnete „Diffusionscoefficient“ ist eine Versuchsconstante, abhängig ausser von der Natur und der Temperatur des gelösten Stoffes auch von der Versuchsanordnung und den dabei verwendeten Grenz- bzw. Anfangsconcentrationen.

Seine jeweilige Bedeutung erhält aus folgender Zusammenstellung:

I. Bei stationärer Diffusion zwischen den Grenzconcentrationen  $c_h$  und  $c_0$  ist:

$$k = K \left( 1 + \pi \frac{c_h + c_0}{2} \right);$$

II<sub>a</sub>. bei Diffusion aus einem Cylinder mit der Anfangsconcentration  $u_0$  in das stets reine Lösungsmittel ist:

$$k = K \left[ 1 + \left( \frac{1}{2} - \frac{1}{\pi} \right) \pi u_0 \right]^2.$$

III. bei Diffusion aus einem Cylinder mit der Anfangsconcentration  $u_0$  in einen anderen mit der Anfangsconcentration  $v_0$  ist:

$$k = K \cdot \left[ 1 + \frac{\pi(u_0 + v_0)}{4} - \frac{\pi^2 u_0 v_0}{2} - \frac{\pi^2 (u_0 - v_0)^2}{4\pi} - \frac{\pi^2 (u_0 - v_0)^2 (u_0 + v_0)}{16} \left( \frac{1}{2} - \frac{1}{\pi} \right) \right]^2;$$

III<sub>a</sub>. also in dem besonderen Fall, wo  $v_0 = 0$ , ist:

$$k = K \left[ 1 + \frac{\pi u_0}{4} - \frac{\pi^2 u_0^2}{4\pi} - \frac{\pi^2 u_0^3}{16} \left( \frac{1}{2} - \frac{1}{\pi} \right) \right]^2.$$

Die hier durchgeführten Rechnungen gelten, wie bemerkt, für den Fall, dass man es mit „unendlich langen“ Cylindern zu thun hat. Da eine entsprechende Integration der erweiterten Differentialgleichung für den realen Fall endlicher Cylinder wohl nicht durchführbar ist, so fragt es sich, ob man nicht schon aus dem Vorstehenden die Bedeutung des Diffusionscoefficienten auch für diesen Fall ableiten kann.

Ich verdanke Hrn. Professor Planck den Hinweis auf die Möglichkeit dieser Ableitung.

Bei Versuchen mit endlichen Cylindern pflegt man  $k$  aus den nach Exponentialfunctionen fortschreitenden Darstellungen von  $Q$  zu berechnen. Es lässt sich aber noch eine andere Darstellung dieser Grösse geben, gegründet auf die bei der Fick'schen Annahme für den Diffusionsstrom gültigen Principien der Superposition und Reflexion. Im Fall IIIa, z. B. bei einem endlichen Cylinder von der Höhe  $2h$ , ergibt sich:

$$u = \frac{u_0}{2} \sum_{p=1}^{\infty} (-1)^p \cdot U\left(\frac{x + p \cdot 2h}{2\sqrt{k t}}\right)$$

und daraus:

$$Q = q u_0 \sqrt{\frac{k T}{\pi}} \cdot \left( 1 + 2 \sum_{p=1}^{\infty} (-1)^p \cdot e^{-\frac{p^2 h^2}{k T}} - 2 \sqrt{\pi} \sum_{p=1}^{\infty} (-1)^p \cdot \frac{p h}{\sqrt{k T}} \cdot U\left(\frac{p h}{\sqrt{k T}}\right) \right).$$

In dieser Form erscheint der Ausdruck für  $Q$  von dem für unendliche Cylinder gültigen ( $Q = q u_0 \sqrt{k T / \pi}$ ) unterschieden nur durch einen Factor, den man je nach den Versuchs Umständen ( $h / \sqrt{k T}$ ) mit mehr oder weniger Recht als Correctionsfactor ansehen darf. Eben hierdurch ist es wohl gerechtfertigt, wenn man annimmt, dass auch auf Grund der erweiterten Differentialgleichung für den vorliegenden Fall  $Q$  sich in entsprechender Form darstellen lässt, nur dass die hier vorkommende Grösse  $k$  wieder eine complicirtere (im Hauptfactor und den Correctionsgliedern vielleicht etwas verschiedene) Bedeutung hat, die sich dann für den Grenzfall der unendlich langen Cylinder, wie dies oben gezeigt, ermitteln lässt.

Mit anderen Worten: Man wird dem für den Fall endlicher Cylinder berechneten Diffusionscoefficienten dieselbe Bedeutung zuschreiben können, die für unendlich lange Cylinder im einzelnen abgeleitet worden ist. Den Zahlenwerth von  $k$  kann man natürlich statt aus vorstehender Darstellung von  $Q$  auch aus den Eingangs besprochenen (abgekürzten) Formeln berechnen.

Aus dem bisher Entwickelten ergibt sich als Richtschnur für die experimentelle Behandlung der Diffusionserscheinungen: Um die Stoffconstanten  $K$  und  $\alpha$  abzuleiten, hat man gleiche Diffusionsversuche mit verschiedenen, in absolutem Maasse bekannten Anfangsconcentrationen ( $u_0$ )

auszuführen. Man erhält dann den Diffusionscoefficienten  $k$  in seiner Abhängigkeit von  $u_0$ , und indem man auf diese die oben abgeleiteten Formeln anwendet, etwa nach der Methode der kleinsten Quadrate die gesuchten Grössen  $K$  und  $\alpha$ .

## II. Experimentelle Untersuchungen.

### Versuchsanordnung.

Nach den vorstehenden Gesichtspunkten habe ich im physikalischen Institut der Universität Berlin auf Veranlassung und unter Leitung von Hrn. Professor Kundt im Laufe des vorigen Jahres Versuche über die Hydrodiffusion ausgeführt.

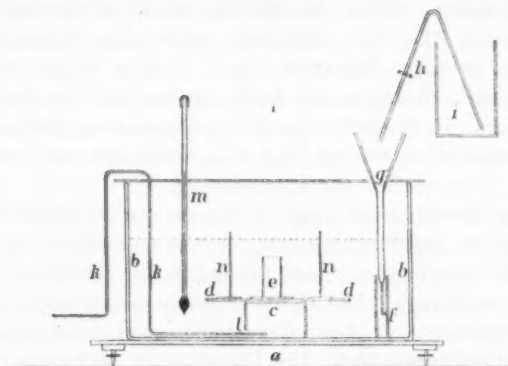
Um den Diffusionsvorgang gegen die Störungen zu schützen, die Strömungen infolge von Erschütterungen oder Temperaturverschiedenheiten mit sich bringen, wurden die Versuche in einem Kellerraum angestellt, vor dessen Fenster noch eine Heuschicht die Witterungseinflüsse möglichst abschwächen sollte. Es liess sich bei Vermeidung unnöthiger Erwärmungen erreichen, dass die Temperatur der Flüssigkeiten selbst durch 3—4 Tage sich um weniger als  $1^\circ \text{C}$ . veränderte. Bei der starken Abhängigkeit der Diffusion von der Temperatur ist Constanz der letzteren sehr wünschenswerth.

Die Versuchsanordnung selbst war genau die von S. von Wroblewski<sup>1)</sup> angegebene, die den Fall verwirklichen soll, dass aus einem anfänglich mit Lösung bekannter Concentration gefüllten Cylinder der gelöste Stoff durch das obere offene Ende in stets reines Lösungsmittel diffundirt.

Auf einem fest aufgestellten Tisch stand, getragen durch einen mit drei Stellschrauben versehenen Untersatz  $a$ , eine Glaswanne  $b$  von etwa 32 cm Länge und 15 cm Breite und Höhe, auf ihrem Boden in der Mitte festgekittet ein umgestülpter kleiner Glasnapf  $c$ , auf den wiederum eine längliche, gut ebene Glasplatte  $d$  aufgekittet war, die direct den Diffusionscylinder  $e$  trug. Die Zuleitung des Wassers geschah ganz wie bei v. Wroblewski durch einen in eine feine Spitze ausgezogenen und mit dieser in eine kleine Röhre  $f$  tauchen-

1) v. Wroblewski, Wied. Ann. 13. p. 606. 1881.

den Trichter *g*. Dieser wurde seinerseits mittelst eines mit Quetschhahn verschliessbaren Hebers *h* aus einem höher stehenden Becherglas *i* gefüllt. Die Ableitung des Wassers aus der Wanne erfolgte durch einen zweiten feinen Heber *k*, der durch eine eingefeilte Rille *l* bis in den Glasnapf *c* geführt war. Seitlich vom Diffusionscylinder tauchte ein in Zehntel Grad getheiltes Thermometer *m* in die Flüssigkeit.



Zum besseren Schutz gegen Strömungen waren noch zu beiden Seiten des Cylinders mit der Wannenschmalseite parallel, aber kürzer als diese, zwei Glasplatten *nn* aufgestellt.

Die Einleitung und Beendigung der Diffusion geschah nun folgendermaassen: Der obere Rand des Cylinders wurde mittelst einer aufgesetzten Dosenlibelle durch die Stell-schrauben des Untersatzes in horizontale Lage gebracht, dann die Wanne bis dicht unter jenen Rand mit destillirtem Wasser gefüllt und das ganze zum Temperatenausgleich einige Stunden sich selbst überlassen. Danach wurde der Cylinder mit der zu untersuchenden Lösung von bekannter Concentration  $u_0$  bis zur Bildung eines kleinen Meniscus gefüllt, und nunmehr geschah die weitere Zuleitung des Wassers in die Wanne nur noch durch den feinen Trichter; das Niveau stieg sehr langsam, und unter Wegspülung des Meniscus schloss sich endlich das Wasser über dem Cylinder, sodass dessen obere Oeffnung eine scharfe Trennungsfläche zwischen der Lösung und dem äusseren Wasser bildete,

durch die nun die Diffusion begann. Die Zuleitung wurde bald unterbrochen, sowie das Niveau etwa 1 bis 2 cm über dem Cylinder sich befand. Während der Diffusionsdauer (2 bis 4 Tage) wurde in bestimmten Zwischenräumen die Temperatur abgelesen, um das Mittel aus diesen Ablesungen als Versuchstemperatur zu nehmen. Um die Diffusion zu beenden, brauchte man nur den feinen Heber  $k$  in Thätigkeit zu setzen, sodass das Niveau, wiederum äusserst langsam, sank. Da die Ableitung unter dem Glasnapf her erfolgte, so waren Störungen durch dieselbe so gut wie ausgeschlossen. Nachdem die Oeffnung des Cylinders freigelegt war, wurde in demselben durch Umrühren eine gleichmässige Concentration  $u_1$  erzeugt, und es handelte sich nun nur noch darum, diese ebenso wie  $u_0$  zu messen.

Der beschriebene Apparat war in zwei Exemplaren hergestellt, um gleichzeitig unter denselben Verhältnissen, doch getrennt voneinander, zwei Lösungen der Diffusion unterwerfen zu können. Die Cylinder waren beiderseitig sorgfältigst senkrecht zur Axe abgeschliffen und dann auf kleine Glasplatten aufgekittet. Ihr Durchmesser war etwa 2,5 cm, die Glasdicke 0,8 mm, ihre Höhe wurde an vier Stellen des Mantels mit der Theilmaschine gemessen, sie war für je zwei Cylinder nahe gleich gewählt.

Man wird im allgemeinen gut thun, möglichst niedrige Cylinder zu benutzen, da dann in kürzerer Zeit eine grosse verhältnissmässige Concentrationsänderung im ganzen Cylinder eintritt.

Aus der zur Berechnung des Diffusionscoëfficienten  $k$  dienenden Formel ersieht man die vortheilhaftesten Verhältnisse. Die eingangs unter II besprochenen Gleichungen geben die in der Zeit  $T$  aus dem Cylinder ausgetretene Salzmenge:

$$Q = u_0 q h \left( 1 - \frac{8}{\pi^2} \cdot \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{(2p+1)^2} e^{-\left(\frac{2p+1}{2h}\right)^2 k T} \right),$$

wofür, da stets  $kT/h^2 > 0,22$  war, mit genügender Genauigkeit auch geschrieben werden kann:

$$Q = (u_0 - u_1) q h = u_0 q h \left( 1 - \frac{8}{\pi^2} e^{-\frac{\pi^2 k T}{4 h^2}} \right),$$

sodass also:

$$\frac{u_1}{u_0} = \frac{8}{\pi^2} e^{-\frac{\pi^2 k T}{4 h^2}}$$

und mithin:

$$k = \frac{4 h^2}{\pi^2 T} \cdot e \log \left( \frac{8}{\pi^2} \frac{u_0}{u_1} \right)$$

oder also:

$${}^{10}\log k = H - {}^{10}\log T + {}^{10}\log \left( E + {}^{10}\log \frac{C_0}{C_1} \right),$$

wo  $H = {}^{10}\log(4 h^2 / \pi^2 {}^{10}\log e)$  eine mit der Cylinderhöhe gegebene Constante, und  $E = {}^{10}\log 8 / \pi^2 = 0,9087902 - 1$ , endlich  $C_0$  und  $C_1$  Grössen, die proportional sind  $u_0$  und  $u_1$ , also Anfangs- und mittlere Endconcentration im selben beliebigen Maasse gemessen.

Die procentuale Genauigkeit im Werthe von  $k$  ist danach grösser als die im Werthe von  $C_0/C_1$ , wenn  $C_0/C_1 > e \cdot \pi^2/8$ , d. h. grösser als 3,35; bei meinen Versuchen wurde  $h$  und  $T$  stets so gewählt, dass im Mittel  $C_0/C_1 = 3$ .

Man hat der angewendeten Versuchsanordnung wohl den Vorwurf gemacht, dass durch sie die Bedingung, dass an der Oeffnung des Cylinders stets  $u = 0$  sei, nicht genügend erfüllt werde. Gesetzt, es sei wirklich die Flüssigkeit über dem Cylinder nicht immer so gut wie frei von Salz, so wird man, um sich ein Urtheil über den Einfluss dieses Umstandes auf den Werth von  $k$  zu bilden, in erster Annäherung annehmen dürfen, dass bei  $x = 0$  eine constante, gegen  $u_0$  kleine, Concentration  $c$  herrsche; es ergibt sich dann allgemeiner aus den Gleichungen unter II:

$$k = \frac{4 h^2}{\pi^2 T} e \log \frac{8}{\pi^2} \frac{u_0 - c}{u_1 - c};$$

man ersieht daraus, dass es nur auf das Verhältniss von  $c$  zu  $u_0$ , bezw.  $u_1$  ankommt, und wenn für die verschiedenen zusammengehörigen Versuche  $u_0/u_1$  nahe gleiche Werthe hat — was bei meinen Untersuchungen ziemlich gut erfüllt war —, so unterliegen auch die zu den verschiedenen  $u_0$  gehörigen Werthe von  $k$  infolge der Vernachlässigung von  $c$  nahezu demselben Fehler, der im ungünstigsten Falle meiner Versuche auf  $1/2$  Proc. geschätzt werden konnte. Der absolute Werth von  $k$  ist ja aber auch aus mannigfachen anderen Gründen nicht so genau.

Die der Diffusion unterworfenen Lösungen wurden aus



dem festen Salz mit bekanntem Procentgehalt  $p$  hergestellt, aus den Gerlach'schen Tabellen das zugehörige specifische Gewicht  $s$  entnommen, und danach die Concentration  $ps/100 = u_0$  berechnet. Uebrigens wurde grosse Sorgfalt darauf verwendet, die Lösungen durch Schutz vor Verdunstung wirklich mit der Concentration zur Messung zu bringen, die dieselben im Augenblick des Beginns und Schlusses der Diffusion hatten. Die Dauer  $T$  der letzteren liess sich bis auf 2—3 Minuten vielleicht genau bestimmen.

Messung der Concentration auf photometrischem Wege.

Nach obigem braucht die Messung der Anfangs- und Endconcentration der Lösungen nur eine relative zu sein, man kann also als Maass der Concentration eine derselben proportionale, aus irgend einer Eigenschaft der Lösung abzuleitende Grösse benutzen. Nach dem Vorgange von von Wroblewski habe ich dazu die Absorption des Lichtes in farbigen Lösungen verwandt. Auf diese also beschränken sich meine Untersuchungen, und zwar habe ich auch noch von der Benutzung der organischen Farbstoffe abgesehen, da für diese die quantitativen Verhältnisse der Absorption noch eingehender Untersuchung bedürfen.

Bezeichnet man den Bruchtheil des von einer Schicht farbiger Lösung von der Dicke  $d$  durchgelassenen Lichtes mit  $s$ , so ist bekanntlich  $s = e^{-\kappa d}$ , wo  $\kappa$  eine von der Wellenlänge ( $\lambda$ ) des betreffenden Lichtes, sowie von der Natur, Concentration ( $u$ ) und Temperatur ( $\vartheta$ ) der Lösung abhängige Grösse, der Absorptionscoefficient. Die Verwendung dieser Grösse  $\kappa$  als Concentrationsmaass beruht nun auf dem von Beer<sup>1)</sup> aufgestellten Gesetze, dass dieselbe der Concentration  $u$  proportional sei:  $\kappa = \alpha_{\lambda, \vartheta} \cdot u$ ; will man also das Verhältniss der Concentrationen zweier Lösungen desselben Stoffes bestimmen, so hat man nur für jede unter sonst gleichen Verhältnissen, d. h. bei gleicher Wellenlänge und Temperatur, die Grösse  $\kappa$  zu messen; da bei meinen Beobachtungen die Dicke  $d$  der durchstrahlten Schicht stets dieselbe war, so

1) Beer, Pogg. Ann. 86. p. 78. 1852.

konnte ich als Maass der Concentration auch die einfacher zu berechnende Grösse  $x \cdot d^{10} \log e = C$  verwenden. Die Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes ausser Zweifel zu setzen, ist bei der Schwierigkeit der photometrischen Messungen nicht leicht; ich werde später eine im Verlauf meiner Untersuchungen angestellte Prüfung desselben mittheilen.

Die Messungen von  $C_0$  und  $C_1$  haben strenggenommen bei derselben Temperatur und zwar der betreffenden Versuchstemperatur zu geschehen; es genügt aber, wenn man dieselben bei wenig voneinander und der Temperatur des Versuchs verschiedenen Temperaturen vornimmt, und ich habe, um dann ein Mittel zur Correction zu haben, auch den Einfluss der Temperatur auf die Grösse  $C$  nach seinem ungefähren Werthe zu bestimmen gesucht (s. p. 698).

Die zusammengehörigen Absorptionsmessungen müssen ferner für Licht gleicher Wellenlänge angestellt werden; es erwies sich als unbedingt erforderlich infolge der starken Abhängigkeit der Absorption von der Wellenlänge, zwischen der Messung von  $C_0$  und  $C_1$  das Fernrohr des Photometers auf dieselbe Spectralstelle eingestellt zu belassen. Wollte man nun gleichzeitig zwei Diffusionsversuche mit verschiedenen Anfangsconcentrationen anstellen, so durften diese nur etwa im Verhältniss von 1 zu 3 stehen, da sonst die Messung der vier zusammengehörigen Concentrationen durch die Absorption derselben Wellenlänge nicht mehr ohne grossen Schaden für die Genauigkeit bei der stärksten oder schwächsten durchzuführen war.

Die Lösungen wurden behufs photometrischer Untersuchung in ein kleines parallelepipedisches, aus Glasplatten mit Messingfassung zusammengesetztes, Absorptionsgefäss (von etwa 3,8 cm Höhe, 1,6 cm Breite und 1,04 cm Dicke im Lichten) gebracht, dessen untere Hälfte zum grössten Theil von einem sog. Schulz'schen Glasklotz von der Dicke  $d$  ausgefüllt wurde. Das Verhältniss des durch die obere und untere Hälfte durchtretenden Lichtes lieferte dann bei Berücksichtigung der Reflexion am Schulz'schen Klotz die Grösse  $C = x d^{10} \log e$ . Natürlich wurde nach Möglichkeit dafür gesorgt, dass die Strahlen das Gefäss stets in derselben Richtung durchsetzten. Ein durch den dicht schlies-

senden Deckel eingeführtes kleines Thermometer zeigte direct die Temperatur der Lösung an.

Ein grosser Vortheil dieser optischen Concentrationsmessung besteht darin, dass man sehr kleine Mengen Lösung der Diffusion unterwerfen kann; 2—3 ccm genügen zur Füllung des Absorptionsgefässes.

Das Spectrophotometer von A. König; Gebrauch und Prüfung desselben.

Als Spectrophotometer diene zu meinen Messungen ein neueres, von Hrn. Prof. A. König, damals noch erstem Assistenten am physikalischen Institut, construirtes Instrument, von dem eine kurze Beschreibung in den Verhandlungen der physikalischen Gesellschaft zu Berlin <sup>1)</sup> sich findet, das auch schon von Hrn. Stössel <sup>2)</sup> benutzt worden ist.

Für die freundliche Unterstützung beim Gebrauch desselben möchte ich Hrn. Prof. König auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank sagen.

Der Apparat beruht als Polarisationsphotometer auf denselben Principien wie der bekannte Glan'sche, unterscheidet sich von demselben aber dadurch, dass, nachdem durch ein Rochon'sches Prisma von den beiden Hälften des verticalen Doppelspaltes je zwei senkrecht zu einander polarisirte Bilder erzeugt sind, deren Zahl nochmals durch ein Zwillingsprisma in verticaler Richtung verdoppelt wird. Die Dimensionen desselben sind so gewählt, dass in der Brennebene des Fernrohres zwei Spectra sich decken, die von verschiedenen Spalthälften herrühren, senkrecht zu einander polarisirt sind und durch die verschiedenen Hälften des Zwillingsprismas hindurch gegangen sind. *Nach Abnahme des Oculars* erscheint dann das Gesichtsfeld in zwei übereinander liegende Halbkreise getheilt, die in jenem verschiedenen Licht leuchten. Der obere entspricht dem unteren Spaltheile, der untere dem oberen.

Fällt nun auf die beiden Hälften des Doppelspaltes Licht von der Intensität  $J_0$  bezw.  $J_u$ , das beim Durchgang durch den Apparat durch verschiedene Absorption und Re-

1) Vom 22. Mai 1885 und 19. März 1886.

2) Stössel, Vierteljahrsschr. d. naturf. Ges. in Zürich. p. 308. 1888.

flexion auf  $J_0 x_0$  bzw.  $J_u x_u$  geschwächt wird, so lassen sich durch ein um die Schnittlinie der beiden Polarisations Ebenen drehbares Nicol'sches Prisma diese Intensitäten ausgleichen, derart, dass  $J_0 x_0 \sin^2 \alpha = J_u x_u \cos^2 \alpha$ , also  $J_0 x_0 / J_u x_u = 1 / \operatorname{tg}^2 \alpha$ , wo der Drehungswinkel  $\alpha$  des Nikols von derjenigen Stellung desselben gerechnet ist, bei welcher die untere Gesichtsfeldhälfte völlig dunkel erscheint. Eine derartige Messung ist zunächst bei directer Beleuchtung des Spaltes durch die Lampe vorzunehmen; es sei dann  $\alpha = \alpha_0$ ; setzt man darauf das oben beschriebene Absorptionsgefäß so vor den Doppelspalt, dass die obere Grenze des Schulz'schen Klotzes vor der die beiden Spalthälften trennenden Blende liegt, so sind jetzt die Intensitäten des auffallenden Lichtes bzw.  $J_0 s_0$  und  $J_u s_u$ ; man erhält:

$$\frac{J_0 s_0 x_0}{J_u s_u x_u} = \frac{1}{\operatorname{tg}^2 \alpha_m}, \text{ also } \frac{s_0}{s_u} = \frac{\operatorname{tg}^2 \alpha_0}{\operatorname{tg}^2 \alpha_m};$$

hierbei ist, wenn man die für beide Hälften des Absorptionsgefäßes gleiche Schwächung mit  $\varrho$  bezeichnet:

$$s_0 = \varrho e^{-2\pi d}, \quad s_u = \varrho (1 - \sigma)^2,$$

falls  $\sigma$  der an der Grenze zwischen Lösung und Glasklotz bei senkrechtem Einfall reflectirte Bruchtheil, mithin:

$$e^{-2\pi d} = (1 - \sigma)^2 \frac{\operatorname{tg}^2 \alpha_0}{\operatorname{tg}^2 \alpha_m},$$

also:

$$C = x d \cdot {}^{10}\log e = {}^{10}\log \operatorname{tg} \alpha_m - {}^{10}\log \operatorname{tg} \alpha_0 + {}^{10}\log \frac{1}{1 - \sigma};$$

das Correctionsglied ist nach der Fresnel'schen Formel zu schreiben:  ${}^{10}\log(n+1)^2/4n$ , wo  $n$  der Brechungsindex zwischen Lösung und Glas.

Was nun die Beobachtungsweise anlangt, so hat man zunächst zu beachten, dass der Hauptschnitt des Nicols sich doch nicht genau um die Schnittlinie der beiden Polarisations Ebenen dreht: man thut darum gut, die Stelle gleicher Helligkeit der beiden Gesichtsfeldhälften in allen vier Quadranten<sup>1)</sup> zu beobachten, wodurch man zugleich von der Bestimmung des Nullpunktes der Drehung entbunden wird.

Die Excentricität der Drehungsaxe des Nicols gegen

1) van de Sande-Backhuizen, Pogg. Ann. 145. p. 259. 1873.

den Theilkreis eliminirt man durch Ablesung an beiden mit dem Nikol festverbundenen Nonien (die noch  $1'$  gaben).

Als Lichtquelle diente ein Triplexbrenner mit Thonmantel, dessen Licht durch eine Linse schwach divergirend austrat. Objectivspalt und Ocularblende waren bilateral verschiebbar, und es wurde dies zur Erreichung einer angemessenen Helligkeit benutzt, dann aber die Einstellung für alle zusammengehörigen Messungen unverändert gelassen. Um die Schwankungen im Werth des Intensitätsverhältnisses  $J_0 x_0 / J_u x_u$  während der Beobachtungszeit einigermaassen unschädlich zu machen, wurde die Beobachtung schliesslich nach folgendem Schema vorgenommen: es wurde bestimmt zunächst  $\alpha_0$  in den Quadranten 1 und 2, dann  $\alpha_m$  in 1 bis 4 (dazwischen drei Mal die Temperatur der Lösung abgelesen), endlich  $\alpha_0$  in 3 und 4, jede Einstellung zehn Mal hintereinander wiederholt. Die Dauer einer solchen Messung war etwa  $1-1\frac{1}{4}$  Stunde; es sei noch bemerkt, dass der Werth von  $\alpha_0$   $51-52^\circ$  und nicht besonders constant war.

Die Genauigkeit der in dieser Weise angestellten photometrischen Messungen wurde von mir verschiedentlich geprüft und als recht befriedigend gefunden. Ich benutzte dazu die Absorption durch ein schwachgrünliches Rauchglas, das in Stücke zerschnitten wurde, um diese dann entweder einzeln oder zu mehreren aufeinander gelegt zu untersuchen.

Bedeutet im Folgenden die Indices der Schwächungsfactoren  $s$  die Nummer des betreffenden Glasstückes, so sind die Ergebnisse der Messungen, zunächst:

$$s_1 = 0,5090, \quad s_2 = 0,5064, \quad s_3 = 0,5197;$$

daraus berechnet sich:

$$s_1 \cdot s_2 = 0,2578, \quad s_1 \cdot s_3 = 0,2645, \quad s_2 \cdot s_3 = 0,2632,$$

während die directe Messung:

$$s_{1+2} = 0,2596, \quad s_{1+3} = 0,2686, \quad s_{2+3} = 0,2603$$

ergab; die Schwächung durch alle drei Platten aufeinander gelegt berechnet sich aus Vorstehendem in verschiedener Weise:

$$s_1 \cdot s_2 \cdot s_3 = 0,1340,$$

$$s_{1+2} \cdot s_3 = 0,1349, \quad s_{1+3} \cdot s_2 = 0,1360, \quad s_{2+3} \cdot s_1 = 0,1325,$$

während direct gefunden wurde:

$$s_{1+2+3} = 0,1361.$$

Die Genauigkeit der Messungen darf für den in Rede stehenden Zweck als genügend betrachtet werden, wenn man bedenkt, dass die procentuale Genauigkeit der Grösse  $C = \kappa d^{10} \log e$  nicht unbedeutend grösser als die von  $s$ , sobald die Absorption einigermaassen stark ist, sobald nämlich  $s < 1/e$  also  $< 0,37$ .

Bei einer anderen Reihe ergab sich noch unter Annahme der Gleichheit der Platten und nach Correction wegen der mehrfachen Reflexion der Schwächungsfactor  $s$  einer Platte:

bei directer Messung, das eine Mal . . .	0,5271
" " " " das andere Mal . . .	0,5267
aus einer Messung für zwei Platten . . .	0,5262
" " " " drei Platten . . .	0,5275.

Eine dritte Beobachtungsreihe wurde in ganz gleicher Weise, d. h. mit den gleichen Glasstücken und für denselben Spectraltheil, wie es von mir mit dem König'schen Photometer geschah, von Hrn. Rathenau<sup>1)</sup> mit dem von ihm kürzlich beschriebenen Stenger'schen Sectorenphotometer ausgeführt.

Die Ergebnisse sind:

Plattenzahl	$s$ nach Stenger	$s$ nach König	Diff.
1	0,542	0,5367	+ 1 Proc.
2	0,291	0,2871	+ $\frac{4}{3}$ "
3	0,157	0,1558	+ $\frac{2}{3}$ "

Demnach zeigt sich ein constanter Unterschied von nur etwa 1 Proc., der wohl aus verschiedener Justirung zu erklären ist: eine bei der principiellen Verschiedenheit der beiden Photometer sehr bemerkenswerthe Uebereinstimmung.

Leider wird die aus Vorstehendem ersichtliche Genauigkeit der Messungen nicht unbedeutend vermindert, wenn es sich um die Untersuchung farbiger Flüssigkeiten handelt, zu der man dann das oben beschriebene Absorptionsgefäss benutzt. Zunächst hat, wie schon bemerkt, hier die Temperatur stärkeren Einfluss auf die Absorptionsgrösse, so dass man, um während der Messung einigermaassen eine constante Temperatur der Lösung zu erhalten, gut thut, zwischen diese und die Lampe ein Gefäss mit Alaunlösung einzuschalten.

1) Rathenau, Die Absorption des Lichtes in Metallen. Inaug.-Diss. Berlin 1889. p. 11.

endlich den danach berechneten Temperaturcoefficienten von  $C$  aufweist.

Tabelle I.

Stoff:	$\lambda$ in $\mu\mu$	1.		2.		$\alpha$
		$\vartheta$	$C$	$\vartheta$	$C$	
$K_2Cr_2O_7$ + aq.	498	20,6°	0,3327	36,6°	0,3410	0,00156
		18,5	0,3274	36,5	0,3387	192
$CuSO_4$ + aq.	623	16,3	0,3723	30,9	0,4012	532
		17,1	0,3730	33,0	0,4006	465

So ergibt sich im Mittel der Temperaturcoefficient der Grösse  $C$ :  
für  $K_2Cr_2O_7$  zu + 0,0017,  
"  $CuSO_4$  " + 0,0050,  
gültig für Zimmertemperatur.

## Prüfung des Beer'schen Gesetzes.

Die Grundlage für die Berechnung meiner Diffusionsversuche, das Beer'sche Gesetz, liess sich nun ohne besondere Messungen in folgender Weise prüfen. Bei zwei gleichzeitigen Versuchen wurden für die Anfangsconcentrationen  $u_0$ , die ja in  $g\text{ cm}^{-3}$  bekannt hergestellt waren, die Absorptionsgrössen  $C$  stets bei derselben Wellenlänge gemessen. Ist das Beer'sche Gesetz richtig, so müssen also für zwei solche Concentrationen die Quotienten  $C/u_0$  gleich sein. Tab. II zeigt, inwieweit dies der Fall war; sie enthält in der ersten Spalte die Bezeichnung des Salzes, in der zweiten die Concentration  $u_0$  in  $g\text{ cm}^{-3}$  bei bestimmter Temperatur, in der dritten die Wellenlänge des absorbirten Lichtes, in der vierten die Grösse  $C$  reducirt für jedes Salz auf dieselbe Temperatur, in der fünften das Verhältniss  $C/u_0$ , in der sechsten endlich die Differenz zwischen zwei zusammengehörigen Quotienten  $C/u_0$ , die nach Beer gleich sein müssten.

Tabelle II.

Stoff	$u_0$	$\lambda$ in $\mu\mu$	$C$	$C/u_0$	$\delta$
$K_2Cr_2O_7$ + aq.	0,022 253	525	0,7097	31,89	- 1 %
	0,007 495 6		0,2413	32,19	
	0,009 455 9	520	0,4862	51,42	+ 1,8 "
	0,004 669 5		0,2359	50,52	
	0,002 486 8	494	0,5035	202,5	+ 2,3 "
	0,000 999 37		0,1977	197,8	



Ferner wird die Absorption beeinflusst durch die in der Flüssigkeit suspendirten Staubtheilchen (Filtriren war ja unstatthaft) und endlich scheint auch die in Rechnung zu ziehende Reflexion am Schulz'schen Klotz mit der Zeit sich zu verändern. Ich erhielt fast stets bei zwei kurz nacheinander mit derselben Lösung angestellten Messungen die Absorption das zweite Mal etwas kleiner, trotzdem infolge der Temperaturerhöhung eher eine Vergrößerung hätte eintreten müssen.

Ich habe nun für jede Concentration die Absorptionsgrösse  $C$  zwei Mal hintereinander gemessen und das Mittel aus den Ergebnissen als die zur mittleren Temperatur gehörige Grösse  $C$  genommen.

Einfluss der Temperatur auf die Lichtabsorption von  
Lösungen.

Um die als Maass der Concentration benutzten Grössen  $C$  auf eine bestimmte Temperatur reduciren zu können, habe ich wenigstens für mittlere Concentration und Wellenlänge den Temperaturcoefficienten von  $C$  zu bestimmen gesucht. Quantitative Messungen derart liegen meines Wissens noch nicht vor, doch stimmen die Angaben von Melde<sup>1)</sup>, Feussner<sup>2)</sup>, Glan<sup>3)</sup> darin überein, dass für die wässerigen Lösungen einiger Farbstoffe und Salze, so auch der von mir untersuchten Salze  $K_2Cr_2O_7$  und  $CuSO_4$  die Absorption mit steigender Temperatur wächst. Es wurde für eine bestimmte Concentration die Absorption von mir einmal in gewöhnlicher Weise unter Benutzung jenes Alaungefässes und infolge dessen bei einer Temperatur der Lösung von  $16-20^\circ C.$  gemessen, sodann nach Wegnahme des schützenden Gefässes, wodurch die Temperatur auf  $30-36^\circ C.$  stieg. Die Ergebnisse dieser Messungen enthält Tabelle I, die in der ersten Spalte die Bezeichnung des Salzes, in der zweiten die Wellenlänge des absorbirten Lichtes, in der dritten und vierten die Grösse  $C$  je für die nebenstehende Temperatur, in der fünften

1) Melde, Pogg. Ann. 126. p. 283. 1865.

2) Feussner, Ber. d. Berl. Acad. p. 144. 1865.

3) Glan, Wied. Ann. 3. p. 71. 1878.

Die Uebereinstimmung ist eine unerwartet gute und spricht sehr für die Wroblewski'sche Methode; nur ist zu bedenken, dass bei den weiteren Versuchen mit verschiedenen  $u_0$  die Umstände für die Messung der Grössen  $C$  aus schon oben erörterten Gründen nicht so günstig sein konnten.

## Ergebnisse der Versuche.

Nach den vorausgehenden Bemerkungen kann ich nunmehr zur Mittheilung der Ergebnisse meiner Diffusionsversuche schreiten.

Zu denselben dienten vier Cylinder, deren Höhen im voraus angegeben werden sollen:

Nr.	I	II	III	IV
cm	3,371	3,433	1,299	1,303

Die folgenden Tabellen enthalten in der ersten Spalte die Nummer des Versuches, in der zweiten die Temperatur  $\vartheta$ , in der dritten die Anfangsconcentration  $u_0$  in  $\text{g cm}^{-3}$ , in der vierten die Nummer des Cylinders, in der fünften die Versuchsdauer  $T$ , in der sechsten das Verhältniss  $C_0/C_1$ , in siebenten endlich den Diffusionscoëfficienten.

Tabelle IV<sub>a</sub>.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Nr.	$\vartheta$	$u_0$ in $\text{g cm}^{-3}$	$h$	$T$ in sec.	$C_0/C_1$	$k_\vartheta$ in $\text{cm}^2\text{sec}^{-1}$
1.	18,26°	0,022 257	I	320 340	2,6437	$109,57 \cdot 10^{-7}$
2.	18,22	0,007 497	II	321 480	2,7321	118,13. "
3.	18,75	0,002 487 3	I	320 220	2,8279	119,30. "
4.	18,77	0,000 999 6	II	321 930	2,8876	126,18. "
5.	11,72	0,009 458	I	324 450	2,4220	95,76. "
6.	11,58	0,004 670 4	II	322 950	2,3985	98,33. "

Tabelle IV<sub>b</sub>.  $\text{CuSO}_4$ .

Nr.	$\vartheta$	$u_0$ in $\text{g cm}^{-3}$	$h$	$T$ in sec.	$C_0/C_1$	$k_\vartheta$ in $\text{cm}^2\text{sec}^{-1}$
1.	13,42°	0,191 387	III	184 680	2,8289	$30,73 \cdot 10^{-7}$
2.	13,39	0,097 780	IV	184 020	3,0627	34,00. "
3.	14,28	0,093 721	III	184 860	3,2414	35,74. "
4.	14,32	0,035 116	IV	183 750	3,5079	39,13. "

Es gilt nunmehr, aus vorstehendem Beobachtungsmaterial die Stoffconstanten der Diffusion abzuleiten.

(Tab. II Fortsetzung.)

	$n_0$	$\lambda$ in $\mu\mu$	$C$	$C/n_0$	$\delta$
CuSO <sub>4</sub> + aq.	0,191 387	611	0,6419	3,354	— 0,4%
	0,097 78		0,3291	3,366	
	0,093 72	632	0,4901	5,230	— 0,1 "
	0,035 116		0,1838	5,234	

Die Abweichungen sind nur für die stark verdünnten Lösungen von Kaliumbichromat etwas gross, finden aber auch wohl gerade in dieser starken Verdünnung ihre Erklärung. Jedenfalls kann man aus Vorstehendem kein anderes Gesetz ableiten, und das Beer'sche ist darum als richtig angenommen.

Es sei noch bemerkt, dass ich die zur Berechnung von  $C$  nöthige Correction  $^{10}\log(n+1)^2/4n$  nach ungefähre Schätzung des Brechungsindex  $n$  genommen habe

für  $K_2Cr_2O_7$  zu 0,0036, für  $CuSO_4$  zu 0,0030; dieselbe ist also nicht unbeträchtlich und erreicht für die kleinsten von mir gemessenen Grössen  $C$  (0,05) den Betrag von 6 Proc.!

#### Prüfung der Diffusionsanordnung.

Um mir ein Urtheil über die Zuverlässigkeit der Wroblewski'schen Versuchsanordnung zu bilden, stellte ich zwei Versuche mit Hülfe der beiden beschriebenen Apparate unter möglichst gleichen Umständen an, gleichzeitig, bei gleicher Temperatur, mit Cylindern von nahe gleichen Dimensionen, und vor allem mit gleicher Anfangsconcentration, die nun auch nur einer Doppelmessung unterzogen wurde.

Tab. III enthält für die beiden Versuche mit  $K_2Cr_2O_7$  in der ersten Spalte die Cylinderhöhe  $h$ , in der zweiten die Dauer  $T$ , in der dritten das Verhältniss zwischen Anfangs- und Endconcentration  $C_0/C_1$ , in der vierten den Diffusionscoefficienten in  $cm^2sec^{-1}$ ; die Versuchstemperatur war  $19,18^\circ C$ .

Tabelle III.

$h$ in cm	$T$ in sec.	$C_0/C_1$	$k$ in $cm^2sec^{-1}$
3,371	320 280	2,7078	$113,04 \cdot 10^{-7}$
3,493	319 740	2,6285	112,99. "

## III. Die Constanten der Diffusion.

## Einfluss der Temperatur auf die Diffusion.

Um die experimentell ermittelte Beziehung zwischen dem Diffusionscoefficienten  $k$  und der Anfangsconcentration  $\alpha_0$  zur Berechnung der Constanten  $K$  und  $\alpha$  verwerthen zu können, müssen die Grössen  $k$  für ein und dieselbe Temperatur bekannt sein, oder also zum Zweck der Reduction auf diese die Abhängigkeit der  $k$  von der Temperatur  $\vartheta$ ; es hat sich gezeigt, dass man diese genügend genau durch eine lineare Function darstellen kann:

$$k_{\vartheta} = k_{\vartheta_0} (1 + \alpha_{\vartheta_0} [\vartheta - \vartheta_0]).$$

Was den Werth des Temperaturcoefficienten  $\alpha_{\vartheta_0}$  anlangt, so hat schon Hr. Nernst<sup>1)</sup> darauf hingewiesen, dass eigentlich sämtlichen bisherige Erfahrungen darin übereinstimmen, dass derselbe für alle Salze in wässriger Lösung als nahe gleich angesehen werden kann.

Hr. de Heen<sup>2)</sup> hat nach einer Methode, die zur absoluten Messung des  $k$  allerdings kaum geeignet sein dürfte, aus Beobachtungen in dem grossen Temperaturintervall von 12 bis 63° C. folgende Werthe des Temperaturcoefficienten gefunden:

für	MgSO <sub>4</sub>	KNO <sub>3</sub>	NaCl	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
$\alpha_{60} =$	0,0119	0,0127	0,0121	0,0128	0,0127;

aus den Messungen von Hrn. H. F. Weber<sup>3)</sup> im Intervall von 18 bis 45° C. berechnet sich:

$$\text{für ZnSO}_4 \quad \alpha_{60} = 0,0128;$$

nimmt man das Mittel aus vorstehenden sechs nahe gleichen Werthen, so findet man:

$$\alpha_{60} = 0,0125;$$

mit diesem Werthe stimmen die auf viel kleinere Intervalle bezüglichen, mehr schätzungsweisen Angaben von Schuhmeister<sup>4)</sup>, Long<sup>5)</sup> und ebenso der von Hrn. Nernst<sup>6)</sup> aus seiner Diffusionstheorie berechnete Werth gut überein. Zur

1) Nernst, Zeitschr. für phys. Chem. 2. p. 613. 1888.

2) de Heen, Bull. de l'Ac. Roy. de Brux. (3) 8. p. 219. 1884.

3) H. F. Weber, Wied. Ann. 7. p. 469 ff., p. 536 ff. 1879.

4) Schuhmeister, Wien. Ber. 79. p. 603. 1879.

5) Long, Wied. Ann. 9. p. 623. 1880; s. Nernst, l. c. p. 625.

6) Nernst, l. c. p. 622.

Umrechnung des Temperaturcoefficienten auf andere Ausgangstemperatur dient die Formel:

$$\alpha_{\theta_1} = \frac{\alpha_{\theta_0}}{1 + \alpha_{\theta_0} (\theta_1 - \theta_0)}.$$

So findet sich z. B. aus obigem der meist angegebene, auf Zimmertemperatur bezogene Werth:  $\alpha_{18} = 0,0263$ , den ich als für alle Salze gültig angenommen und benutzt habe, ohne doch damit die absolute Constanz desselben behaupten zu wollen. Für die Säuren und Basen ist nach Hrn. Nernst  $\alpha_{18} = 0,024$  zu setzen.

Berechnung der Constanten für  $K_2Cr_2O_7$  und  $CuSO_4$ .

Mit Hilfe des Temperaturcoefficienten  $\alpha_{18} = 0,0263$  sind die oben mitgetheilten Diffusionscoefficienten von  $K_2Cr_2O_7$  und  $CuSO_4$  auf  $18^\circ C$ . umgerechnet.

Auf Grund der eingangs abgeleiteten, hier zuständigen Formel:

$$k_{18} = K_{18} \left[ 1 + \left( \frac{1}{2} - \frac{1}{\pi} \right) \kappa n_0 \right]^2,$$

die ich übrigens in der Form  $\sqrt{k_{18}} = \sqrt{K_{18}} (1 + \lambda u_0)$  benutzte, lassen sich dann nach der Methode der kleinsten Quadrate die Constanten  $K_{18}$  (in  $cm^2 sec^{-1}$ ) und  $\kappa$  (in  $g^{-1} cm^3$ ) ihrem wahrscheinlichsten Werthe nach finden.

Die Ergebnisse der Berechnung zeigen die Tabellen V, die in der ersten Spalte die Nummer des Versuches, in der zweiten die Anfangsconcentration  $u_0$ , in der dritten den beobachteten Werth  $k_{18}$ , in der vierten den aus den unten stehenden Constanten berechneten Werth dieser Grösse, in der fünften endlich die Differenz zwischen beiden in Procenten enthalten.

Wegen der Veränderlichkeit von  $u_0$  hängt auch  $\kappa$  in geringem Maasse von der Temperatur ab.

Tabelle V.  $K_2Cr_2O_7$ .

Nr.	$u_0$ in $g\ cm^{-3}$	$k_{18}$ beob.	$k_{18}$ berech.	Diff.
1.	0,022 257	$108,83 \cdot 10^{-7}$	$108,40 \cdot 10^{-7}$	+ 0,4 %
5.	0,009 458	114,70 "	115,70 "	- 0,9 "
2.	0,007 497	117,45 "	116,85 "	+ 0,5 "
6.	0,004 670 4	118,30 "	118,50 "	- 0,2 "
3.	0,002 487 3	116,99 "	119,79 "	- 2,4 "
4.	0,000 999 87	123,67 "	120,67 "	+ 2,5 "

Tabelle V<sub>b</sub>. CuSO<sub>4</sub>.

Nr.	$u_0$ in g cm <sup>-3</sup>	$k_{18}$ beob.	$k_{18}$ berech.	Diff.
1.	0,191 387	34,94 . 10 <sup>-7</sup>	34,64 . 10 <sup>-7</sup>	+ 0,9 ‰
2.	0,097 780	38,69 "	39,44 "	- 1,9 "
3.	0,093 721	39,61 "	39,65 "	- 0,1 "
4.	0,035 116	43,33 "	42,83 "	+ 1,2 "

Die Werthe der Constanten sind:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{für } K_2Cr_2O_7 \quad K_{18} = 121,26 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{sec}^{-1}, \quad \alpha = -13,48 \text{ g}^{-1} \text{cm}^3, \\ \text{„ } CuSO_4 \quad K_{18} = 44,79 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{sec}^{-1}, \quad \alpha = -3,467 \text{ g}^{-1} \text{cm}^3. \end{array} \right.$$

Die beobachteten Werthe schliessen sich der berechneten Curve gut an, und die obigen Bestimmungen dürften wohl zu den genauesten bisher ausgeführten zu zählen sein.

Da für K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> die bei 11,7° beobachteten Werthe mit den bei 18—19° gefundenen vollkommen zusammenstimmen, so ist auch für dieses Salz der obige Temperaturcoefficient als mit grosser Annäherung gültig erwiesen.

#### Berechnung von Versuchen früherer Beobachter.

Zur Vergleichung mit diesen meinen Messungen bieten sich, da K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> bisher quantitativ noch gar nicht untersucht ist, nur Versuche über die Diffusion von CuSO<sub>4</sub>, die Schuhmeister<sup>1)</sup> angestellt hat. Ich habe für diese mit Hülfe der eben als Ergebniss meiner Versuche mitgetheilten Constanten die Diffusionscoefficienten nach Schuhmeister's Angaben über die Anfangsconcentration und Versuchstemperatur auf Grund der zuständigen Formel (III<sub>a</sub>) berechnet und mit den beobachteten Coefficienten verglichen, wie es nachstehende Tabelle zeigt.

Tabelle VI. Diffusion von CuSO<sub>4</sub> nach Schuhmeister.

Nr.	$\vartheta$	$u_0$	$k_{\vartheta}$ beob.	$k_{\vartheta}$ berech.	Diff.
1.	4,6°	0,1285	23,55 . 10 <sup>-7</sup>	22,15 . 10 <sup>-7</sup>	+ 6,4 ‰
2.	5,3	0,17503	24,65 "	20,13 "	+ 18,8 "
3.	8,1	0,1770	24,54 "	22,23 "	+ 9,6 "
4.	8,1	0,08833	26,62 "	27,81 "	- 4,6 "

Der Unterschied zwischen dem beobachteten und dem berechneten Coefficienten ist theilweise sehr beträchtlich, aber

1) Schuhmeister, l. c. p. 620.

leider sind eben die Versuche von Schuhmeister zu ungenau, als dass man bessere Uebereinstimmung verlangen könnte. Abgesehen davon, dass er zur Berechnung der Concentration nur das specifische Gewicht bestimmt und dazu aus den Gerlach'schen Tabellen den Procentgehalt entnimmt, was ja namentlich bei verdünnten Lösungen sehr unsicher ist, ist auch die durch die Diffusion eintretende Aenderung der Concentration im (unteren oder einzigen) Cylinder wegen dessen Höhe (10 cm) besonders bei langsam diffundirenden Salzen wie  $\text{CuSO}_4$  so gering, dass ein Fehler von  $a$  Proc. im Werth des Concentrationsverhältnisses  $C_1/C_0$  bisweilen einen solchen von  $20 \cdot a$  Proc. im Werth des nach der Formel:

$$k = \text{const.} \frac{k^2}{T} \left(1 - \frac{C_1}{C_0}\right)^2$$

berechneten Diffusionscoefficienten nach sich zieht.

So ist z. B. der obige Werth desselben bei Versuch 1) das Mittel zwischen den aus Messungen für den oberen und unteren Cylinder ermittelten, so sehr verschiedenen Zahlen 21,18 und 25,93.

Leider finden sich unter den schon zahlreich vorliegenden Beobachtungen über Hydrodiffusion doch nur wenige Versuchsreihen, die — nach einwurfsfreien Methoden ausgeführt — eine Anwendung der oben ermittelten Formeln für den Diffusionscoefficienten behufs Ableitung der Constanten gestatteten. Ich konnte zu diesem Zweck nur die wenigen von v. Wroblewski<sup>1)</sup> mitgetheilten Versuche und mit geringerer Sicherheit die eben im allgemeinen besprochenen von Schuhmeister benutzen.

Die ersteren, die sehr zuverlässig erscheinen (zur Bestimmung der Concentration ist der *Procentgehalt* ermittelt) und nach der eingehend beschriebenen Methode — Formel II<sub>a</sub> — ausgeführt sind, betreffen die Diffusion von  $\text{NaCl}$  bei  $8,5^\circ \text{C.}$  und sehr verschiedenen Anfangsconcentrationen. Ich habe aus ihnen wie oben bei meinen eigenen Versuchen die Constanten  $K_{8,5}$  und  $\alpha$  berechnet und aus diesen rückwärts wieder die Diffusionscoefficienten. Tabelle VII, wie V eingerichtet, zeigt die Ergebnisse.

1) l. c. p. 611.

Tabelle VII. Diffusion von NaCl nach v. Wroblewski.

Nr.	$u_0$ in $\text{gem}^{-2}$	$k_{s,5}$ beob.	$k_{s,5}$ berech.	Diff.
1.	0,0066808	$76,8 \cdot 10^{-7}$	$77,11 \cdot 10^{-7}$	- 0,4 %
2.	0,061037	80,8 "	80,36 "	+ 0,5 "
3.	0,200778	88,9 "	89,03 "	- 0,1 "

Die Constanten sind:  $K_{s,5} = 76,714 \cdot 10^{-7} \text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ , also:  
 $\beta K_{1s} = 102,26 \cdot 10^{-7} \text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ , und  $z = + 2,118 \text{g}^{-1} \text{cm}^3$ .

Mit diesen Constanten wurden nun für Schuhmeister's Versuche über NaCl die Coëfficienten berechnet.

Tabelle VIII, eingerichtet wie VI (in Spalte 1 die Bezeichnung der zuständigen Formel), diene zur eingehenden Vergleichung der in dieser Weise aus Wroblewski's Constanten berechneten mit den beobachteten Werthen.

Tabelle VIII. Diffusion von NaCl nach Schuhmeister.

Formel	Versuch Nr.	$\vartheta$	$u_0$ in $\text{gem}^{-2}$	$k_{\vartheta}$ beob.	$k_{\vartheta}$ berech.	Diff. in %
II <sub>a</sub>	13.	16,9 <sup>0</sup>	0,1367	$115,9 \cdot 10^{-7}$	$110,06 \cdot 10^{-7}$	+ 5,3
	11.	13,7	0,2853	104,75 "	111,22 "	- 6,4
	12.	15,1	0,2926	120,6 "	116,96 "	+ 3,1
	14.	16,9	0,29275	124,1 "	123,0 "	+ 0,9
III <sub>a</sub>	1.	7,7	0,1478	93,75 "	85,38 "	+ 9,0
	3.	10,8	0,1423	96,64 "	94,54 "	+ 2,2
	2.	8,3	0,3224	92,96 "	97,27 "	- 5,3
	4.	10,8	0,2922	108,9 "	104,3 "	+ 4,2
	6.	14,0	0,1400	104,3 "	104,17 "	+ 0,1
	7.	15,2	0,13175	108,9 "	107,14 "	+ 1,7
	9.	17,5	0,1322	120,6 "	114,18 "	+ 5,3
	10.	17,5	0,2821	125,5 "	126,3 "	- 0,6
III	5.	10,8	0,2922	117,1 "	105,44 "	+ 10,0
	8.	15,2	0,2826 0,2555	124,8 "	119,43 "	+ 4,3

Das Ueberwiegen der positiven Abweichungen scheint auf einen constanten Fehler im Betrag von etwa 2 Proc. hinzudeuten; die zufälligen Fehler erreichen dann höchstens den Betrag von  $8\frac{1}{2}$  Proc., was nach dem oben Erörterten nicht zu verwundern. Die Wroblewski'schen Coëfficienten, die noch Hr. Nernst glaubte ausschliessen zu sollen, lassen sich also auf Grund der Eingangs abgeleiteten Formeln als mit Schuhmeister's Messungen genügend übereinstimmend erweisen.



Zieht man noch Fick's<sup>1)</sup> Beobachtungen der stationären Diffusion von NaCl-Lösungen zum Vergleich heran, indem man seine Werthe in richtiger Weise<sup>2)</sup> auf  $\text{cm}^2\text{sec}^{-1}$  umrechnet und andererseits die Coëfficienten nach der Formel I

$$k = K[1 + \alpha/2(c_0 + c_h)],$$

in der hier  $c_0 = 0$ ,  $c_h = 0,32 \text{ gcm}^{-3}$  zu setzen, ableitet, so ergeben sich die Fick'schen Werthe durchgängig um 10 bis 15 Proc. zu klein, während man bisher im Gegentheil Wroblewski's Zahlen als zu klein annahm.

Ich habe mich ferner bemüht, auch aus den übrigen Beobachtungen Schuhmeister's die Constanten so gut es ging abzuleiten. Es wurden zu diesem Zweck die von ihm aus gleicher Versuchsanordnung erhaltenen Diffusionscoëfficienten mit  $\alpha_{18} = 0.0263$  auf  $18^\circ \text{C.}$  umgerechnet, dann ihre Abhängigkeit von der Anfangsconcentration graphisch dargestellt und durch Verlängerung der Curve bis zur Ordinatenaxe der Grenzwert  $K_{18}$  ermittelt. So glaube ich mit einer Unsicherheit von sehr wenigen Procenten folgende Werthe dieser Constanten angeben zu können:

$\gamma$	für	KCl	KJ	KBr	$\text{NH}_4\text{Cl}$	NaJ	LiBr
	$10^7 K_{18} =$	141,3	139,3	135,7	126	109,6	107,8

Die Curven für diese nahe verwandten Salze laufen sämmtlich nahe parallel (am wenigsten bei  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) und deuten also auf nahe gleichen, übrigens wie bei NaCl positiven, Werth der zweiten Constanten  $\alpha$ .

Als Beispiel mögen die Coëfficienten für KJ angegeben werden, für das die meisten, allerdings im einzelnen auch unsichersten Werthe mitgetheilt sind. Tabelle IX zeigt das Wachsen von  $k$  mit wachsendem  $u_0$ .

Tabelle IX. Diffusion von KJ nach Schuhmeister.

Versuch Nr. . . .	9 u. 12	3 u. 6	10 u. 13	11 u. 14	1 u. 2	4
$u_0$ in $\text{gcm}^{-3}$ . . .	0,174	0,238	0,383	0,641	0,880	0,912
$10^7 k_{18}$ in $\text{cm}^2\text{sec}^{-1}$	155,0	160,5	172,8	184,6	208,9	213,3

Mit grösserer Unsicherheit lässt sich etwa noch aufstellen:

1) Fick, Pogg. Ann. 94. p. 73. 1855.

2) s. Stefan, Wiener Ber. 78. p. 970. 1878.

$\delta$	für	$K_2CO_3$	$Na_2CO_3$	$K_2SO_4$	$Na_2SO_4$
	$10^7 \cdot K_{18} =$	70	50	127	112
$\times$		$> 0$	$> 0$	$< 0$	$< 0$

Bei mehreren Salzen war es wegen zu geringer Verschiedenheit der Anfangsconcentrationen nicht möglich, eine Curve zu ziehen.

Bei den Versuchen von Hrn. Scheffer<sup>1)</sup> ist der Diffusionscoefficient in anderer Weise ermittelt, als es in den Eingangs durchgeführten Rechnungen angenommen ist, und ich habe von ihrer Verwerthung abgesehen.

#### Gesetzmässigkeiten der Diffusionsconstanten.

An den wenigen im Vorstehenden angegebenen Diffusionsconstanten ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ) lassen sich Gesetzmässigkeiten nur insoweit erkennen, als

Chlorid, Jodid und Bromid bei Kalium, also vermuthlich auch bei den verwandten Metallen, nahe gleichen Werth der Constante  $K_{18}$ ,

ferner die Chloride, Jodide, Bromide und Carbonate der einwerthigen Metalle *positive*, deren Sulfate sowie  $K_2Cr_2O_7$  und  $CuSO_4$  *negative* Werthe des Concentrationscoefficienten  $\times$  aufweisen.

Beziehungen der Grössen, die die Diffusion gelöster Stoffe quantitativ bestimmen, zu anderen Stoffconstanten sind bereits mehrfach aufgestellt worden, indess meist mit geringem Erfolg.

So glaubten Schuhmeister<sup>2)</sup> und de Vries<sup>3)</sup> eine Parallelität zwischen dem Diffusions- und dem Reibungscoefficienten constatiren zu können, indem, je kleiner der eine, um so grösser der andere; der Letztere wies auch darauf hin, wie gewisse Gruppen von Stoffen bei gleicher Diffusionsgrösse auch gleichen Werth des von ihm eingeführten „isotonischen Coefficienten“, also des van 't Hoff'schen Coefficienten  $i$ , besässen; Long<sup>4)</sup> ferner führt Beziehungen zwischen dem Diffusionscoefficienten, dem *Molecularvolumen* und der *Lösungswärme* an; aber zur Formulirung des Zusammenhangs ist es in allen diesen Fällen noch nicht gekommen.

1) Scheffer, Zeitschr. f. phys. Chemie. 2. p. 390. 1888.

2) l. c. p. 625.

3) de Vries, Arch. Néerland. 20. p. 36. 1886.

4) Long, Wied. Ann. 9. p. 640. 1880.

Dagegen hat jüngst Hr. Nernst die schon längst vermuthete Beziehung der Diffusionsconstanten zu den aus der Untersuchung der Electrolyse abgeleiteten in der Eingangs erwähnten Weise formulirt. Die von ihm gegebene Gleichung lässt sich im Fall binärer Electrolyte mit einwerthigen Ionen schreiben:

$$K_{18} = n_{18} \cdot (1 - n_{18}) \cdot \lambda_{18} \cdot 5,527 \text{ in cm}^2 \text{sec}^{-1},$$

wenn  $n_{18}$  der Grenzwert der Ueberführungszahl des Anions,  
 $\lambda_{18}$  der Grenzwert des „specifischen molecularen Leitungsvermögens“,

beide genommen für unendliche Verdünnung der Lösung bei 18° C. Die zweite Grösse ist für eine Reihe von Salzen von Hrn. Kohlrausch<sup>1)</sup> mit einer Genauigkeit von vielleicht 1—2 Proc. bestimmt worden, während die Ueberführungszahlen bezüglich ihrer Abhängigkeit von der Concentration und Temperatur der Lösung noch wenig untersucht sind. Da aber die Genauigkeit des oben auftretenden Products  $n(1 - n)$  selbst durch ziemlich bedeutende Unsicherheit im Werthe von  $n$  nur wenig beeinflusst wird — um so weniger, je näher  $n$  an  $1/2$  liegt —, so wird man unbedenklich für  $n_{18}$  die für verdünnte Lösungen bei Zimmertemperatur erhaltenen Zahlen benutzen können, wie sie z. B. von Hrn. Kohlrausch<sup>2)</sup> zusammengestellt sind.

Tabelle X zeigt, inwieweit die nach der Nernst'schen Formel berechneten Werthe von  $K_{18}$  mit den von mir aus den vorliegenden Beobachtungen abgeleiteten übereinstimmen.

Tabelle X.

Stoff	$10^7 \cdot \lambda_{18}$	$n_{18}$	$10^7 K_{18}$ berech.	$10^7 K_{18}$ beob.	Quotient
KCl . . .	122	0,515	168,6	141,3	1,19
KJ . . .	122	0,505	168,6	139,3	1,21
KBr . . .		0,514		135,7	
(NH <sub>4</sub> )Cl . . .	121	0,510	167,2	126	1,33
NaCl . . .	103	0,623	133,8	102,3	1,31
NaJ . . .	(103)	0,60	136,6	109,6	1,25
LiCl . . .	96	0,70	111,4		
LiBr . . .		0,70		107,8	

Die letzte Spalte enthält den Quotienten aus dem be-

1) Kohlrausch, Wied. Ann. 26. p. 161. 1885. p. 198 u. 204.

2) Kohlrausch, l. c. p. 215.

rechneten und dem beobachteten Werthe von  $K_{18}$ ; danach fällt der erstere um 19—33, durchschnittlich also um 26% zu hoch aus. (Ueber die Li-Salze später.)

Da von einer Erklärung dieser Abweichung durch Beobachtungsfehler meiner Ansicht nach nicht die Rede sein kann, so wird man den Schluss ziehen müssen, dass die Nernst'sche Theorie den wirklich vorliegenden Verhältnissen noch nicht völlig gerecht wird. Bei der Berechnung des obigen Zahlenfactors 5,527 ist die wesentliche Voraussetzung gemacht, dass der „osmotische Druck“ auch zahlenmässig den Gasgesetzen folgt. Man könnte also geneigt sein, an der allgemeinen und uneingeschränkten Zulässigkeit dieser Annahme zu zweifeln. Dieselbe hat bisher in der Erfahrung nur geringe Bestätigung gefunden, nämlich durch die directen Messungen des osmotischen Druckes von Zuckerlösungen, wie sie Hr. Pfeffer<sup>1)</sup> ausgeführt hat.

Hr. van 't Hoff<sup>2)</sup> hat zwar die Formeln für die moleculare Gefrierpunktserniedrigung und Dampfspannungsverminderung abgeleitet auf Grund der obigen Voraussetzung (dass nämlich der osmotische Druck eines gelösten Körpers und die Spannkraft eines Gases gleich gross sind, wenn beide bei gleicher Temperatur die gleiche Anzahl Molecüle in der Volumeneinheit besitzen), aber zu denselben Resultaten ist Hr. Planck<sup>3)</sup> gelangt auf rein thermodynamischem Wege, der von der Annahme einer Analogie zwischen Lösungen und Gasen vollkommen frei ist. Man wird also den van 't Hoff'schen Satz zwar als hinreichende, aber nicht als notwendige Voraussetzung für die Berechnung der molecularen Gefrierpunktserniedrigung und Dampfspannungsverminderung anzusehen haben. Danach darf man denn auch aus der Uebereinstimmung der Beobachtung mit der Theorie (wie sie seit der Einführung des Coëfficienten  $i$  durch Hrn. van 't Hoff und dessen physikalischer Deutung durch die Herren Arrhenius und Planck ganz allgemein erzielt worden ist) nicht rückwärts auf die unbedingte Gültigkeit der van 't Hoff'schen Annahme schliessen. Während die directe Bestimmung

1) Pfeffer, Osmotische Untersuchungen. Leipzig 1877.

2) van 't Hoff, Zeitschr. für physik. Chemie. 1. p. 481. 1887.

3) Planck, Wied. Ann. 32. p. 462. 1887.

des osmotischen Druckes bisher so grossen Schwierigkeiten begegnet, würde eben die Berechnung der Diffusionsconstanten nach der Nernst'schen Theorie und deren Vergleich mit der Erfahrung eine weitgehende, ganz allgemeine Prüfung der in Rede stehenden Frage ermöglichen. Betreffs der Li-Salze zeigt die obige Tabelle, dass, wenn man den für LiCl berechneten und den für LiBr beobachteten Werth von  $K_{18}$  direct vergleicht, was wohl nahe zulässig, dann hier ziemlich Uebereinstimmung herrscht. Die Li-Salze nehmen ja auch in mancher anderen Hinsicht eine Sonderstellung ein.

Jedenfalls möchte ich auf die Bedenken hingewiesen haben, die der in Tabelle X angestellte Vergleich gegen die äusserste Forderung der Theorie des osmotischen Druckes erwecken kann.

Aus dem Vorstehenden erhellt zur Genüge, dass die Untersuchung der Hydrodiffusion von grösster Wichtigkeit für die Entscheidung grundlegender Fragen aus dem Gebiete der Lösungstheorie.

Die vorliegende Arbeit sollte zeigen, wie man bei angemessener mathematischer Behandlung der Diffusionserscheinungen auf Grund sorgfältiger Versuche zur gesicherten Kenntniss der maassgebenden Grössen gelangen kann. Es musste anderen Untersuchungen überlassen bleiben, diese Grössen: die Diffusionsconstante  $K$  mit ihrem Concentrations- und Temperaturcoefficienten  $\kappa$  und  $\alpha$  für eine grössere Reihe von Stoffen mit der nöthigen Sicherheit zu ermitteln. In der Herleitung dieser Constanten aus anderen desselben Stoffes wird dann eine jede Theorie der Hydrodiffusion reichste Gelegenheit finden, ihre Richtigkeit und Fruchtbarkeit zu prüfen und zu erweisen.

Zum Schlusse möchte ich nicht unterlassen, für die freundliche Anregung und Unterstützung, die Hr. Prof. Kundt meiner Arbeit hat stets zu Theil werden lassen, diesem meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank zu sagen.

Berlin, Physikal. Institut, im März 1890.

#### IV. *Bestimmung der Elasticitätsconstanten des brasilianischen Turmalines; von W. Voigt.*

(Auszugsweise mitgetheilt aus Nr. 7 der Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen 1890.)

Die bekannten Eigenschaften des Turmalines, durch Temperatur- oder Druckänderung electricisch erregt zu werden, geben den Bestimmungen seiner Elasticitätsconstanten ein ganz besonderes Interesse, denn offenbar ist ihre Kenntniss für die genaue Beurtheilung der bei Compression oder Erwärmung in ihm auftretenden Deformationen und Spannungen nothwendig. Ausserdem verspricht ihre Kenntniss einige Aufklärung darüber, ob die Polarität der Moleküle, welche wir zur Erklärung der elastischen Erscheinungen annehmen müssen, eine electricische ist, insofern sie in diesem Falle bei hervorragend pyroelectricischen Krystallen sich auch mit besonderer Stärke geltend machen müsste.

Geleitet durch diese Ueberlegungen habe ich schon seit Jahren versucht, für die Elasticitätsbeobachtungen genügendes Material von Turmalin zu beschaffen, aber erst vor Kurzem ist mir solches durch Vermittelung von Hrn. C. F. Pech in Berlin zugegangen.

Der sehr kostbare Turmalinkrystall, den ich ihm verdanke, stammt aus Brasilien und maass bei einer Länge von ca. 9 cm nahe 3 cm in der Dicke; beide Enden waren verbrochen, die Seitenflächen durch abwechselndes Auftreten des trigonalen und hexagonalen Prismas in bekannter Weise gestreift; der Querschnitt zeigte ungefähr ein gleichseitiges Dreieck. Die Farbe des Krystalles war tiefgrün und in grossen Strecken völlig homogen; in anderen deutete ein leichter Wechsel derselben auf schaaligen Aufbau in der Richtung der Hauptaxe. Sprünge waren leider mehrfach vorhanden und konnten wegen der dunkeln Färbung erst wahrgenommen werden, nachdem der Krystall in Platten resp. in Stäbchen zerlegt war; sie liessen sich demgemäss auch nur mit Schwierigkeit vermeiden.

Die zur Beobachtung benutzten Prismen hat Hr. Dr. W. Steeg und Reuter in Bad Homburg angefertigt.

Den Krystall denke ich mir wie gewöhnlich aufgestellt, wähle die Hauptaxe zur *Z*-Axe, eine Symmetrieebene zur *YZ*-Ebene und lasse die *+Y*-Axe aus einer der um die *+Z*-Richtung gelagerten Flächen des Rhomboëders *+R* austreten. Bezeichne ich dann die Richtungscosinus der Länge *L*, Breite *B*, Dicke *D* des zu betrachtenden rechtwinkligen Prismas nach dem folgenden Schema:

	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>
<i>L</i>	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
<i>B</i>	$\alpha_1$	$\beta_1$	$\gamma_1$
<i>D</i>	$\alpha_2$	$\beta_2$	$\gamma_2$

so ist die Bezeichnung und Orientirung der benutzten Gattungen von Stäbchen durch folgende Zusammenstellung gegeben:

- I ( $0^\circ$ )       $\alpha = \beta = 0, \quad \gamma = 1, \quad \gamma_1 = \gamma_2 = 0;$   
 I ( $+45^\circ$ )    $\alpha = 0, \quad \beta = \gamma = 1/\sqrt{2}, \quad \gamma_1 = 0;$   
 I ( $-45^\circ$ )    $\alpha = 0, \quad -\beta = +\gamma = 1/\sqrt{2}, \quad \gamma_1 = 0;$   
 II ( $90^\circ$ )     $\alpha = 1, \quad \beta = \gamma = 0, \quad \gamma_1 = 0, \quad \gamma_2 = 1;$   
 II' ( $90^\circ$ )    $\alpha = 1, \quad \beta = \gamma = 0, \quad \gamma_2 = 0, \quad \gamma_1 = 1.$

Hierbei deutet I auf die Lage der Längsaxe im ersten Hauptschnitt, nämlich der Symmetrieebene, II auf die Lage im zweiten zum ersten normalen Hauptschnitt.

Bezüglich der für rhomboëdrisch-hemiëdrische Krystalle gültigen Formeln — welche auch auf den hemimorphen Turmalin anwendbar sind — verweise ich auf die gelegentlich der Untersuchung des Kalkspathes gegebene Zusammenstellung.<sup>1)</sup>

Hier sei nur noch der Ausdruck für den Dehnungscoëfficienten *E* und den Drillungscoëfficienten *T* angeführt; es gilt nämlich:

- (1)  $E = s_{11}(1 - \gamma^2)^2 + s_{33}\gamma^4 + (s_{44} + 2s_{13})\gamma^2(1 - \gamma^2) + 2s_{14}\beta\gamma(3\alpha^2 - \beta^2),$   
 (2)  $\left\{ \begin{aligned} T &= s_{44} + (2(s_{11} - s_{12}) - s_{44})\gamma_2^2 + 4(s_{11} + s_{33} - s_{44} - 2s_{13})\gamma^2\gamma_1^2 \\ &\quad + 4s_{14}[(\gamma\beta_1 + \beta\gamma_1)(3\alpha\alpha_1 - \beta\beta_1) - \beta_2\gamma_2]. \end{aligned} \right.$

1) W. Voigt, Wied. Ann. 39. p. 412. 1890. Dort finden sich alle Formeln, auf welche im Folgenden Bezug genommen wird.



$E = 1/E$ ,  $T = 1/T$  sind die bezüglichlichen Dehnungs- und Drillungswiderstände.

Aus den obigen allgemeinen Werthen folgen die für die beobachteten Stäbchen gültigen speciellen:

$$(3) \begin{cases} E_0 = s_{33}, E_{\pm 45} = \frac{1}{2}(s_{11} + s_{33} + s_{44} + 2(s_{13} \mp s_{14})), E_{90} = E'_{90} = s_{11}, \\ T_{90} = 2(s_{11} - s_{12}), T'_{90} = s_{44}. \end{cases}$$

Sie gestatten die Bestimmung der  $s_{hk}$  oder „Elasticitätsmoduln“ aus den beobachteten Deformationscoëfficienten  $E$  und  $T$ ; aus ihnen folgen dann die eigentlichen Elasticitätsconstanten  $c_{hk}$  nach den Formeln:

$$(4) \begin{cases} c_{11} + c_{12} = \frac{s_{33}}{s_{33}(s_{11} + s_{12}) - 2s_{13}^2}, & c_{11} - c_{12} = \frac{s_{44}}{s_{44}(s_{11} - s_{12}) - 2s_{14}^2}, \\ c_{13} = \frac{-s_{13}}{s_{33}(s_{11} + s_{12}) - 2s_{13}^2}, & c_{14} = \frac{-s_{14}}{s_{44}(s_{11} - s_{12}) - 2s_{14}^2}, \\ c_{33} = \frac{s_{11} + s_{12}}{s_{33}(s_{11} + s_{12}) - 2s_{13}^2}, & c_{44} = \frac{s_{11} - s_{12}}{s_{44}(s_{11} - s_{12}) - 2s_{14}^2}. \end{cases}$$

Die folgenden Beobachtungstabellen sind in derselben Anordnung und Bezeichnung aufgestellt, wie die entsprechenden in meinen früheren Arbeiten. Die Einheiten der Längen  $L$  des Stäbchens sind Millimeter, die der Breiten  $B$  und Dicken  $D$  Trommeltheile des Sphärometers, gleich  $1/992,6$  mm. Die Art und Weise, wie die einzelnen Beobachtungen der Dimensionen zur Bestimmung der in Rechnung zu ziehenden Grössen verwerthet sind, ist früher auseinandergesetzt worden.

Die Bestimmung der Dimensionen und eines Theiles der Biegungen hat, wie schon früher, Hr. Dr. Drude ausgeführt.

### Biegungen.

Die Einheiten für die Grösse der Biegungen  $\eta$  sind Millimeter der Beobachtungsscala, welche je  $0,032954$  mm am Apparat entsprechen. Durch Combination der Beobachtung desselben Stäbchens in zwei Längen ist die Eindrückung  $\eta'$  der Schneiden bestimmt; ( $\eta'$ ) ist der der Berechnung zu Grunde gelegte Mittelwerth aus den auf verschiedene Stäbchen derselben Gattung bezüglichlichen Resultaten.  $P$  ist die in Grammen ausgedrückte Belastung.

Die Beobachtungen sind bei etwa  $18^\circ$  C. angestellt.

$$(0^\circ) \text{ Nr. 1. } L = 60,07, \quad B = 5825, \quad D = 998,6, \quad P = 105, \\ \eta = 198,5, \quad (\eta') = 1,05, \quad E = 16\,330\,000.$$



- I (0°) Nr. 2.  $L = 60,07$ ,  $B = 5814$ ,  $D = 1001,2$ ,  $P = 105$ ,  
 $\eta = 197,5$ ,  $(\eta') = 1,05$ ,  $E = 16\ 320\ 000$ .
- I (0°) Nr. 3.  $L = 14,07$ ,  $B = 5461$ ,  $D = 758,8$ ,  $P = 105$ ,  
 $\eta = 7,2$ ,  $\eta' = 1,03$ .  
 $L = 45,07$ ,  $\eta = 203,65$ ,  $(\eta') = 1,05$ ,  $E = 16\ 340\ 000$ .
- I (0°) Nr. 4.  $L = 14,07$ ,  $B = 5483$ ,  $D = 989,9$ ,  $P = 105$ ,  
 $\eta = 3,9$ ,  $\eta' = 1,08$ .  
 $L = 40,07$ ,  $\eta = 66,15$ ,  $(\eta') = 1,05$ ,  $(E = 16\ 030\ 000.)^1)$   
Gesamtmittel  $E_0 = 16\ 330\ 000$ ,  $E_0 = 6,124 \cdot 10^{-8}$ .  
Wahrscheinlicher Fehler  $\pm 4000$ ,  $\pm 0,002$ .
- I (+45°) Nr. 1.  $L = 28,07$ ,  $B = 4382$ ,  $D = 780,2$ ,  $P = 135$ ,  
 $\eta = 70,55$ ,  $(\eta') = 1,8$ ,  $E = 17\ 150\ 000$ .
- I (+45°) Nr. 2.  $L = 14,07$ ,  $B = 4398$ ,  $D = 785,1$ ,  $P = 135$ ,  
 $\eta = 10,6$ ,  $\eta' = 2,1$ .  
 $L = 30,07$ ,  $\eta = 84,83$ ,  $(\eta') = 1,8$ ,  $E = 17\ 070\ 000$ .
- I (+45°) Nr. 3.  $L = 14,07$ ,  $B = 4393$ ,  $D = 790,8$ ,  $P = 135$ ,  
 $\eta = 10,02$ ,  $\eta' = 1,7$ .  
 $L = 30,7$ ,  $\eta = 82,63$ ,  $(\eta') = 1,8$ ,  $E = 17\ 180\ 000$ .
- I (+45°) Nr. 4.  $L = 14,07$ ,  $B = 4378$ ,  $D = 781,5$ ,  $P = 135$ ,  
 $\eta = 10,35$ ,  $\eta' = 1,7$ .  
 $L = 25,07$ ,  $\eta = 50,5$ ,  $(\eta') = 1,8$ ,  $E = 17\ 170\ 000$ .  
Gesamtmittel  $E_{+45} = 17\ 160\ 000$ ,  $E_{+45} = 5,828 \cdot 10^{-8}$ .  
Wahrscheinlicher Fehler  $\pm 18000$ ,  $\pm 0,006$ .
- I (-45°) Nr. 1.  $L = 34,07$ ,  $B = 4347$ ,  $D = 754,8$ ,  $P = 135$ ,  
 $\eta = 152,3$ ,  $(\eta') = 1,76$ ,  $E = 15\ 600\ 000$ .
- I (-45°) Nr. 2.  $L = 29,07$ ,  $B = 4346$ ,  $D = 763,4$ ,  $P = 135$ ,  
 $\eta = 92,5$ ,  $(\eta') = 1,76$ ,  $E = 15\ 550\ 000$ .
- I (-45°) Nr. 3.  $L = 14,07$ ,  $B = 4350$ ,  $D = 779,9$ ,  $P = 135$ ,  
 $\eta = 11,4$ ,  $\eta' = 1,79$ .  
 $L = 32,07$ ,  $\eta = 115,55$ ,  $(\eta') = 1,76$ ,  $E = 15\ 590\ 000$ .
- I (-45°) Nr. 4.  $L = 14,07$ ,  $B = 4349$ ,  $D = 783,4$ ,  $P = 135$ ,  
 $\eta = 11,3$ ,  $\eta' = 1,73$ .  
 $L = 34,07$ ,  $\eta = 137,7$ ,  $(\eta') = 1,76$ ,  $E = 15\ 490\ 000$ .  
Gesamtmittel  $E_{-45} = 15\ 560\ 000$ ,  $E_{-45} = 6,427 \cdot 10^{-8}$ .  
Wahrscheinlicher Fehler  $\pm 17000$ ,  $\pm 0,007$ .
- II (90°) Nr. 2.  $L = 14,07$ ,  $B = 4337$ ,  $D = 682,0$ ,  $P = 105$ ,  
 $\eta = 8,4$ ,  $\eta' = 1,56$ .  
 $L = 23,07$ ,  $\eta = 31,7$ ,  $(\eta') = 1,5$ ,  $E = 25\ 490\ 000$ .

1) Von der Berechnung des Mittelwerthes von  $E$  ausgeschlossen, da im Inneren des Stäbchens kleine Sprünge sichtbar waren.

II (90°) Nr. 3.	$L = 14,07$ ,	$B = 4302$ ,	$D = 682,2$ ,	$P = 105$ ,
		$\eta = 8,3$ ,	$\eta' = 1,42$ .	
	$L = 23,07$ ,	$\eta = 31,77$ ,	$(\eta') = 1,5$ ,	$E = 25\ 610\ 000$ .
II' (90°) Nr. 1.	$L = 14,07$ ,	$B = 5141$ ,	$D = 686,6$ ,	$P = 105$ ,
		$\eta = 6,8$ ,	$\eta' = 1,15$ .	
	$L = 27,07$ ,	$\eta = 41,40$ ,	$(\eta') = 1,19$ ,	$E = 25\ 590\ 000$ .
II' (90°) Nr. 2.	$L = 14,07$ ,	$B = 5148$ ,	$D = 690,0$ ,	$P = 105$ ,
		$\eta = 6,75$ ,	$\eta' = 1,23$ .	
	$L = 28,07$ ,	$\eta = 45,07$ ,	$(\eta') = 1,19$ ,	$E = 25\ 710\ 000$ .
II' (90°) Nr. 3.	$L = 27,07$ ,	$B = 5155$ ,	$D = 692,9$ ,	$P = 105$ ,
		$\eta = 40,45$ ,	$(\eta') = 1,19$ ,	$E = 25\ 430\ 000$ .
Gesamtmittel $E_{90} = 25\ 570\ 000$ , $E_{90} = 3,911 \cdot 10^{-8}$ .				
Wahrscheinlicher Fehler $\pm 34000$ , $\pm 0,005$ .				

Die vorstehenden Werthe sind nun noch deswegen zu corrigiren, dass die beobachteten Stäbchen nicht genau die vorausgesetzten Orientirungen besaßen. Für die Gattungen I (0°) und II (90°) hat ein Fehler der Richtung der Längsaxe nur einen Einfluss von zweiter Ordnung, aber bei den Gattungen I (+45°) und I (−45°) kommt er wesentlich in Betracht.

Da Turmalin keine deutliche Spaltbarkeit besitzt, so war der beste Weg, den Fehler der Orientirung zu bestimmen, der, mit dem Anlegegoniometer den Winkel der für die Herstellung der Stäbchen durch eine parallel der Axe hergestellte Platte des Krystalles ausgeführten Schnitte gegen eine Längskante zu messen; dabei ist vorausgesetzt, dass die Orientirung der Stäbchen durch das Abschleifen nicht merklich geändert ist — eine Annahme, die bei einem so harten Material wie Turmalin nahezu erfüllt gewesen sein wird.

Die angestellte Messung ergab für die Gattung I (+45°) einen Winkel von +44,5°,  
für die Gattung I (−45°) einen Winkel von −44,9°

zwischen der Längsaxe des Stäbchens und der Hauptaxe des Krystalles. Dem entspricht eine Correction von +0,024.10<sup>−8</sup> für die erstere, von −0,003.10<sup>−8</sup> für die letztere Gattung, sodass nunmehr folgendes System von Werthen resultirt:

$$\begin{array}{ll} E_0 = (6,124 \pm 0,002) \cdot 10^{-8}, & E_{-45} = (6,424 \pm 0,007) \cdot 10^{-8}, \\ E_{+45} = (5,852 \pm 0,006) \cdot 10^{-8}, & E_{90} = (3,911 \pm 0,005) \cdot 10^{-8}. \end{array}$$

Aus ihm folgen die Werthe der in Formel (1) auftretenden Aggregate der  $s_{hk}$ ; es ist nämlich:

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{l} s_{11} = (3,911 \pm 0,005) \cdot 10^{-8}, \\ s_{33} = (6,124 \pm 0,002) \cdot 10^{-8}, \\ s_{14} = (0,572 \pm 0,009) \cdot 10^{-8}, \\ s_{11} + 2s_{13} = (14,517 \pm 0,014) \cdot 10^{-8}. \end{array} \right.$$

Demgemäss lautet jetzt das allgemeine Gesetz des Dehnungscoefficienten für Turmalin:

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} E = (3,911 \cdot (1 - \gamma^2)^2 + 6,124 \cdot \gamma^4 + 14,517 \gamma^2 (1 - \gamma^2) \\ \quad + 1,144 \cdot \beta \gamma (3\alpha^2 - \beta^2)) \cdot 10^{-8}. \end{array} \right.$$

Setzt man hierin:

$$\alpha = 0, \quad \gamma = \cos \psi, \quad \beta = \sin \psi,$$

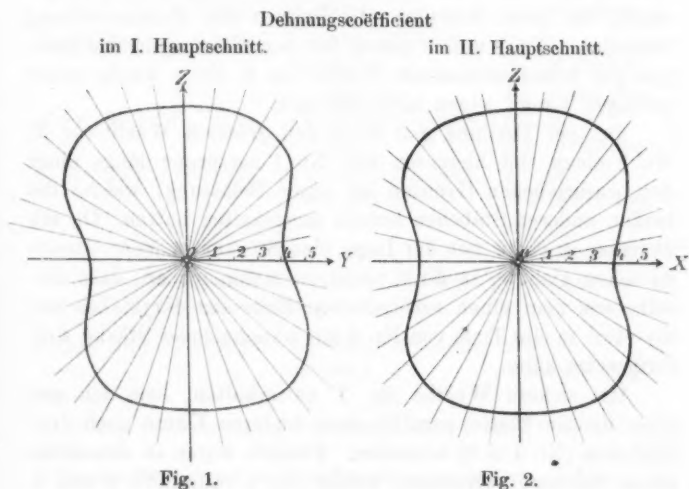
so erhält man das Entsprechende für die Symmetrieebene des Krystalles; Maxima und Minima liegen etwa bei den Winkeln:

$$\psi_I = -35^\circ, \quad \psi_{II} = 0^\circ, \quad \psi_{III} = 25^\circ, \quad \psi_{IV} = 78,5^\circ,$$

und haben die Werthe:

$$\begin{array}{lll} E_I = 6,56 \cdot 10^{-8}, & E_{II} = 6,12 \cdot 10^{-8}, & E_{III} = 6,31 \cdot 10^{-8}, \\ & E_{IV} = 3,96 \cdot 10^{-8}. \end{array}$$

Fig. 1 stellt den Verlauf von E in der Symmetrieebene oder dem ersten Hauptschnitt dar.



Setzt man in (6):

$$\beta = 0, \quad \gamma = \cos \psi, \quad \alpha = \sin \psi,$$

so resultirt das Gesetz für die Ebene normal zur Symmetrieebene oder den zweiten Hauptschnitt. Fig. 2 gibt die entsprechende Curve.

### Drillungen.

Die Drillungsbeobachtungen stiessen bei den Stäbchen II (90°), deren Breitseiten normal zur Krystallaxe liegen, auf eine eigenthümliche Schwierigkeit.

An der einen Seite des Krystalles, dessen Querschnitt, wie oben gesagt, angenähert ein gleichseitiges Dreieck war, befand sich, wie es schien auf der ganzen Länge, eine etwas dunkler gefärbte Partie, welche gegen die Hauptmasse des Krystalles durch einige Flächen des hexagonalen Prismas begrenzt war. Längs dieser Flächen scheint eine Störung der Fortwachsung stattgefunden zu haben, und zwar war besonders an dem einen Ende des Krystalles die Verbindung eine unvollkommene, denn die erste normal zur Krystallaxe abgeschnittene Platte zersprang von selbst in zwei Theile längs dieser Grenze. Aus einer zweiten derartigen Platte wurden die ersten drei Stäbchen der Gattung II (90°) hergestellt, die beim Schleifen und Poliren den Zusammenhang behielten. Nr. 2 und 3 gaben bei den Biegungsbeobachtungen gut übereinstimmende Werthe für  $E$ , Nr. 1 wurde seiner geringen Länge wegen nicht gebogen.

Bei der Drillung gab Nr. 3 den grössten Werth für  $T$ , Nr. 2 einen viel kleineren und Nr. 1 zersprang längs einer der beschriebenen Grenzen bei einer Belastung, welche die beiden anderen Stäbchen bereits ausgehalten hatten. Da ich überdies in Nr. 2 mit der Lupe eine Störung in jener Grenze zu sehen glaubte, in Nr. 3 nicht, so nahm ich an, dass dieselbe von dem einen verbrochenen Ende des Krystalles her bis etwa in die Tiefe von Nr. 2 mit abnehmender Stärke sich fortgesetzt habe.

Um sichere Werthe für  $T$  zu erhalten, liess ich aus einer dritten Platte parallel einer anderen Kante noch drei Stäbchen (Nr. 4, 5, 6) herstellen. Freilich waren in denselben kleine Sprünge vorhanden, welche Nr. 6 völlig, Nr. 4 und 5

fast zur Hälfte unbrauchbar machten, aber die Reste gestatteten noch die Beobachtung und gaben mit Nr. 3 gut stimmende Werthe, welche, da die Stäbchen sichtlich ziemlich homogen waren, als die wahren der bezüglichen Orientirung entsprechenden zu betrachten sind. Nr. 3 und 5 als regelmässiger in der Form sind je zweimal, Nr. 4 als unregelmässiger nur einmal beobachtet.

Die Stäbchen der Gattung II' (90°) waren in der Farbe völlig homogen und gaben zu keinen Bedenken Anlass.

Bei den Drillungsbeobachtungen war der Abstand zwischen Spiegel und Scala 5174 mm, die Millimeter der Scala waren um 0,00374 zu gross; der mittlere Hebelarm, an welchem die Belastung  $G + P$  wirkte ( $G$  das Gewicht der Waagschale), hatte die Länge von 36,80 mm. Die aus den Beobachtungen bei drei verschiedenen Belastungen berechneten einer Belastung  $P$  entsprechenden Verschiebungen  $\sigma$  an der Scala sind bereits von der Tangente auf den Bogen reducirt.

Bezüglich der Berechnung von  $T$  und  $T'$  verweise ich auf die früheren Arbeiten.

II (90°) Nr. 2.	$L = 18,89,$	$B = 4337,$	$D = 682,0,$	$P = 50,$
		$\sigma = 87,73,$		$(T = 9\ 870\ 000.)^1)$
	$L = 18,07,$	$\sigma = 84,33,$		$(T = 9\ 820\ 000.)^1)$
II (90°) Nr. 3.	$L = 20,95,$	$B = 4303,$	$D = 682,1,$	$P = 50,$
		$\sigma = 95,00,$		$T = 10\ 190\ 000.$
	$L = 19,17,$	$\sigma = 87,90,$		$T = 10\ 070\ 000.$
II (90°) Nr. 4.	$L = 11,93,$	$B = 5042,$	$D = 806,3,$	$P = 40,$
		$\sigma = 22,37,$		$T = 10\ 200\ 000.$
II (90°) Nr. 5.	$L = 11,74,$	$B = 5057,$	$D = 826,7,$	$P = 50,$
		$\sigma = 25,50,$		$T = 10\ 210\ 000.$
	$L = 10,91,$		$P = 40,$	
		$\sigma = 19,09,$		$T = 10\ 140\ 000.$
Gesamtmittel $T_{90} = 10\ 160\ 000,$ $T_{90} = 9,843 \cdot 10^{-8}.$				
Wahrscheinlicher Fehler $\pm 1700,$ $\pm 0,016.$				
II' (90°) Nr. 1.	$L = 22,68,$	$B = 5142,$	$D = 686,8,$	$P = 50,$
		$\sigma = 121,1,$		$(T = 6\ 668\ 000.)^2)$

1) Von der Berechnung des Gesamtmittels nach Obigem ausgeschlossen.

2) Die Beobachtung war sichtlich durch mangelhaftes Einkitten des

	$L = 22,75,$	$\sigma = 119,8,$	$T = 6\,763\,000.$
II' (90°) Nr. 2.	$L = 23,84,$	$B = 5148,$	$D = 690,0,$
	$\sigma = 124,3,$	$T = 6\,738\,000.$	
II' (90°) Nr. 3.	$L = 22,69,$	$B = 5156,$	$D = 692,9,$
	$\sigma = 117,0,$	$T = 6\,725\,000.$	
Gesamtmittel	$T_{90}' = 6\,740\,000,$	$T_{90}' = 14,837 \cdot 10^{-8}.$	
Wahrscheinlicher Fehler	$\pm 9000,$	$\pm 0,019.$	

Eine Abweichung der Längsaxe der Stäbchen II (90°) und II' (90°) von der Richtung normal zur Symmetrieebene gibt nur einen Fehler zweiter Ordnung in den Werthen von  $T$ ; dagegen hat ein Fehler in der Orientirung der Querdimensionen grösseren Einfluss. Leider gibt es kein Mittel, deren Genauigkeit mit Schärfe zu prüfen, und man kann höchstens die Grössenordnung der Unsicherheit schätzen, welche infolge des erwähnten Umstandes den obigen Resultaten anhaftet.

Der Einfluss der Orientirung der Querdimensionen auf  $T$  folgt aus Formel (2), wenn man in ihr  $\alpha = 1, \beta = \gamma = 0, \gamma_2 = \cos \varphi, \beta_2 = \sin \varphi$  setzt, also bildet:

$$(7) \quad (T) = s_{44} + (2(s_{11} - s_{12}) - s_{44}) \cos^2 \varphi - 4s_{14} \sin \varphi \cos \varphi,$$

und dies nach  $\varphi$  differentiirt. Man erhält so:

$$(8) \quad \delta(T) = \left( - (2(s_{11} - s_{12}) - s_{44}) \sin 2\varphi - 4s_{14} \cos 2\varphi \right) \delta\varphi,$$

und, wenn man berücksichtigt, dass:

$$\text{für die Gattung II (90°) } \varphi = 0,$$

$$\text{für die Gattung II' (90°) } \varphi = \frac{\pi}{2}$$

$$\text{ist,} \quad \delta T_{90} = \delta T'_{90} = -4s_{14} \delta\varphi.$$

Bei Kalkspath blieb der Fehler  $\delta\varphi$  laut der früher mitgetheilten Beobachtung unter 30'; bei Turmalin liegen die Verhältnisse insofern noch günstiger, als die prismatische Form des Krystalls die Schnitte normal zur Axe mit grosser Genauigkeit herzustellen gestattet. Macht man aber die ungünstige Annahme  $\pm \delta\varphi = 30' = 0,0088$ , so ergibt sich wegen  $s_{14} = 0,572$  der absolute Werth von  $\delta T = 0,020$ , also nur wenig grösser als der directe Beobachtungsfehler. Dieser geringe Einfluss hängt damit zusammen, dass die Maxima

Stäbchens in den Fassungen gestört und ist von der Berechnung ausgeschlossen.

und Minima von (T) für Winkel  $\varphi$  eintreten, die nicht allzuweit von den benutzten beiden abweichen; die Formel (8) ergibt nämlich, dass dieselben bei

$$\varphi = 12^\circ 18' \quad \text{und} \quad 102^\circ 18'$$

stattfinden.

Den ganzen Verlauf von (T) gibt die Figur (3) an; in ihr ist die Grösse des Drillungscoefficienten für ein rechteckiges Prisma, dessen Längsaxe in die Normale zur Symmetrieebene fällt, als Function der Richtung der kleineren Querdimension ( $D$ ) aufgetragen.

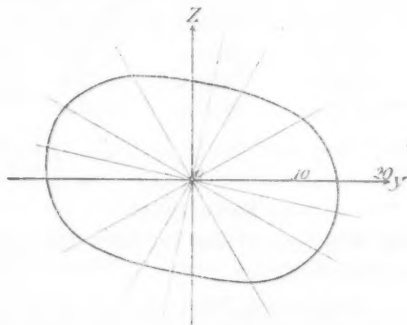


Fig. 3.

Die durch Drillungsbeobachtungen gefundenen Resultate sind nach Obigem also:

$$(9) \quad \begin{cases} 2(s_{11} - s_{12}) = (9,843 \pm 0,016) 10^{-8}, \\ s_{44} = (14,837 \pm 0,019) 10^{-8}; \end{cases}$$

sie ergeben zusammen mit den durch Biegung erhaltenen (5) alle in der allgemeinen Formel (2) für den Drillungscoefficienten T eines rechteckigen Prismas auftretenden Coefficienten und somit das allgemeine Gesetz selbst. Uebersichtlicher ist der Werth des Drillungscoefficienten  $T^0$  für einen Kreiscylinder, welcher nur von der Orientirung der Längsaxe abhängt. Man erhält hierfür:

$$(10) \quad T^0 = (24,68 - 12,94\gamma^2 + 17,93\gamma^4 - 4,58\beta\gamma(3\alpha^2 - \beta^2)) 10^{-8};$$

Figur 4 und 5 stellt den Verlauf dieser Function für den ersten und zweiten Hauptschnitt dar.

## Drillungscoefficient

im I. Hauptschnitt.

im II. Hauptschnitt.

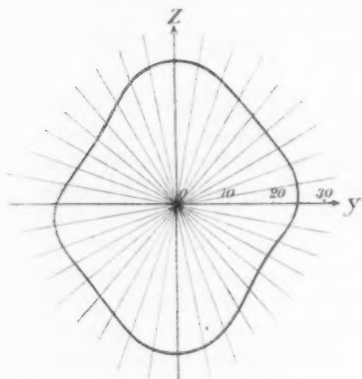


Fig. 4.

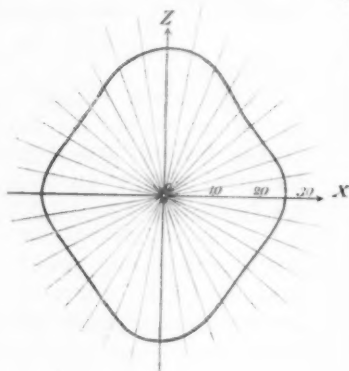


Fig. 5.

## Resultate:

Aus den Werthen (5) und (9) folgt zunächst das ganze System der Moduln  $s_{hk}$ :

$$(11) \quad \begin{cases} s_{11} = (3,911 \pm 0,005) \cdot 10^{-8}, & s_{12} = -(1,011 \pm 0,009) \cdot 10^{-8}, \\ s_{33} = (6,124 \pm 0,002) \cdot 10^{-8}, & s_{13} = -(0,160 \pm 0,017) \cdot 10^{-8}, \\ s_{44} = (14,837 \pm 0,019) \cdot 10^{-8}, & s_{14} = +(0,572 \pm 0,009) \cdot 10^{-8}. \end{cases}$$

Hieraus ergeben sich die Coefficienten der lineären Compression parallel den Coordinatenaxen bei allseitig gleichem Druck:

$$(12) \quad A_1 = A_2 = 2,74 \cdot 10^{-8}, \quad A_3 = 5,80 \cdot 10^{-8},$$

sowie desjenigen der cubischen Compression:

$$M = 11,28 \cdot 10^{-8}.$$

Die Elasticitätsconstanten  $c_{hk}$  erhalten folgende Werthe:

$$(13) \quad \begin{cases} c_{11} = 27,54 \cdot 10^6, & c_{12} = +7,04 \cdot 10^6, \\ c_{33} = 16,38 \cdot 10^6, & c_{13} = +0,90 \cdot 10^6, \\ c_{44} = 6,80 \cdot 10^6, & c_{14} = -0,79 \cdot 10^6. \end{cases}$$

Alle vorstehenden Werthe gelten für brasilianischen Turmalin bei der Temperatur von ca.  $18^\circ \text{C}$ .

Bekanntlich verlangt die Poisson'sche Theorie, welche die elastischen Kräfte aus Wechselwirkungen zwischen nicht



polarisirten Moleculen ableitet, für alle Gruppen des hexagonalen Krystallsystems die Beziehungen:

$$c_{13} = c_{44}, \quad c_{11} = 3c_{12}.$$

Die zweite ist nicht erfüllt, wenn die Richtungen normal zur Hauptaxe Differenzen bezüglich der Attraction zeigen, die erste, wenn die Hauptaxe ( $Z$ ) von der ( $X$ )- und ( $Y$ )-Axe abweicht.

Bildet man diese Werthe für die bisher von mir untersuchten hexagonalen Krystalle, so erhält man folgende Tabelle:

Beryll	$c_{13} = 6,74$	$c_{44} = 6,66$	$c_{11} = 27,46$	$3c_{12} = 29,40$ ,
Bergkrystall	$= 1,44$	$= 5,82$	$= 8,68$	$= 2,13$ ,
Kalkspath	$= 4,60$	$= 3,49$	$= 13,97$	$= 13,95$ ,
Turmalin	$= 0,90$	$= 6,80$	$= 27,54$	$= 21,12$ .

Man erkennt, dass bei Beryll und Kalkspath beide Relationen theils genau, theils angenähert gelten; bei Turmalin ist besonders die erste, bei Bergkrystall auch die zweite nicht erfüllt. Die hierin liegende Analogie mit der pyroelectrischen Polarisation dieser Krystalle ist wohl nicht zufällig. —

Benutzt man die von Pfaff<sup>1)</sup> gegebenen Werthe der thermischen lineären Ausdehnungscoefficienten:

$$a_1 = a_2 = 7,73 \cdot 10^{-6}, \quad a_3 = 9,37 \cdot 10^{-6},$$

so folgen die Werthe der thermischen Drucke parallel den Axen:

$$(14) \quad q_1 = q_2 = 275,8, \quad q_3 = 167,5.$$

Die Unterschiede der isothermischen und adiabatischen Elasticitätsmoduln ( $s_{hk}$  und  $\sigma_{hk}$ ) und Elasticitätsconstanten ( $c_{hk}$  und  $\gamma_{hk}$ ) berechnen sich bei Einführung des Werthes der absoluten Temperatur  $\Theta = 291$ , des mechanischen Wärmeäquivalentes  $A = 426\,000$ , der Dichte des Turmalins<sup>2)</sup>  $\epsilon = 3,116 \cdot 10^{-3}$ , der gewöhnlichen specifischen Wärme<sup>3)</sup>  $c = 0,245$ , nach den früher gegebenen Formeln folgendermaassen:

1) F. Pfaff, Pogg. Ann. **107**. p. 148. 1859.

2) E. Riecke, Gött. Nachr. 1885. p. 410.

3) E. Riecke, ib. p. 423.

$$(15) \quad \begin{cases} \gamma_{11} - c_{11} = \gamma_{12} - c_{12} = 0,068 \cdot 10^6, \\ \gamma_{13} - c_{13} = 0,052 \cdot 10^6, \quad \gamma_{33} - c_{33} = 0,031 \cdot 10^6, \\ \gamma_{14} - c_{14} = \gamma_{44} - c_{44} = 0; \end{cases}$$

$$(16) \quad \begin{cases} s_{11} - \sigma_{11} = s_{12} - \sigma_{12} = 0,0067 \cdot 10^{-8}, \\ s_{13} - \sigma_{13} = 0,0081 \cdot 10^{-8}, \quad s_{33} - \sigma_{33} = 0,0098 \cdot 10^{-8}, \\ s_{14} - \sigma_{14} = s_{44} - \sigma_{44} = 0. \end{cases}$$

Endlich findet sich die Differenz der specifischen Wärmen bei constanter Spannung  $c_p$  und bei constanter Deformation  $c_d$ :

$$c_p - c_d = 0,00128,$$

und ihr Verhältniss:  $\frac{c_p}{c_d} = x = 1,0052.$

Bemerkung. Hr. Elie<sup>1)</sup> hat versucht, die Anzahl der Constanten der rhomboëdrisch-hemiëdrischen Krystalle dadurch zu reduciren, dass er annahm, das elastische Potential besitze, auf die Kanten eines Rhomboëders — dessen Wahl er, wie es scheint, freilässt — als schiefwinklige Coordinaten-axen bezogen, die Rhomboëderflächen als analytische Symmetrieebenen.

So unwahrscheinlich diese Annahme von vornherein erscheint, so habe ich doch im Falle des Kalkspaths, wo wohl kein Zweifel darüber sein kann, dass, wenn überhaupt eines, so das *Spaltungsrhomboëder* eine ausgezeichnete Bedeutung besitzt, dieselbe unter Benutzung der früher von mir gefundenen Constantenwerthe durch Rechnung geprüft.

Die drei von Hrn. Elie selbst aufgestellten Bedingungen für die Zulässigkeit seiner Annahme führen auf die Widersprüche:

$$0,025 = -5,70, \quad 22,4 = -5,3, \quad 33,6 = -5,94,$$

woraus deren Unhaltbarkeit wohl klar hervorgeht.

Göttingen, am 5. Juli 1890.

1) B. Elie, Journ. de phys. (2) 5, p. 204. 1886.

## V. Ueber die Verdampfung und die Auflösung als Vorgänge der Diffusion; von J. Stefan.

(Aus den Sitzungsber. der kais. Acad. d. Wiss. in Wien, math.-naturw. Cl. Bd. 98. Abth. IIa. vom 21. Nov. 1889; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

In der Abhandlung: Versuche über die Verdampfung<sup>1)</sup> habe ich neben anderen die sehr einfachen Versuche beschrieben, welche ich über die Verdampfung des Aethers und des Schwefelkohlenstoffs aus engen Röhren ausgeführt habe. Glasröhren von 2 bis 6 mm Durchmesser wurden bis nahe an den Rand mit der Flüssigkeit gefüllt und in einem luftigen Raume aufgestellt. Sowie die Flüssigkeit verdampft, sinkt ihr Niveau in der Röhre. Die Geschwindigkeit dieses Sinkens bildet ein Maass für die Geschwindigkeit der Verdampfung. Aus den Beobachtungen konnten unmittelbar zwei einfache Gesetze abgeleitet werden. Nach dem ersten ist die Geschwindigkeit der Verdampfung dem Abstand der Oberfläche der Flüssigkeit vom offenen Ende der Röhre verkehrt proportional, nach dem zweiten ist sie unabhängig vom Querschnitt der Röhre.

Die Anwendung der Theorie der Diffusion der Gase auf diesen Vorgang führte ebenfalls zu diesen zwei Gesetzen. Sie lieferte aber noch eine vollständige Bestimmung der Geschwindigkeit der Verdampfung durch eine Formel, welche die Beobachtung zur Bestimmung der Diffusionscoefficienten der Dämpfe zu verwerthen gestattet. Ich habe zuerst diese Coefficienten für die Dämpfe des Aethers und Schwefelkohlenstoffs und die Luft und für den Dampf des Aethers und Wasserstoff bestimmt. Später sind die Versuche von Winkelmann auf mehrere Reihen von Flüssigkeiten ausgedehnt und zur Bestimmung der Diffusionscoefficienten ihrer Dämpfe verwendet worden.

Aehnliche Versuche, wie über die Verdampfung, lassen

1) J. Stefan, Wien. Ber. 68. 2. Abth. p. 385. 1873.

sich auch über die Auflösung von festen Körpern in Flüssigkeiten ausführen. Ich will hier die Anordnung eines solchen Versuches beschreiben.

Es wurde ein Prisma von rechteckigem Querschnitt aus Steinsalz hergestellt. Die Höhe desselben betrug 30, die Dimensionen des Querschnittes waren 7 und 9 mm. Auf die vier Höhenflächen und auf die Bodenfläche wurden mit Canadabalsam Glasplatten aufgeklebt, sodass nur die oberste Fläche des Prismas frei blieb. In eine der Glasplatten, welche die Höhenflächen bedecken, ist eine Millimetertheilung eingätzt, deren Nullpunkt mit dem oberen Rande der Platte, also auch mit der oberen Fläche des Prismas zusammenfällt. An der Bodenplatte ist noch ein enges Glasrohr angeklebt; welches erst mit derselben parallel, dann aber unter einem rechten Winkel nach aufwärts geht. Dieses Rohr kann in den horizontalen Arm eines Trägers eingespannt, und so das Prisma auf und ab bewegt werden.

Zu einem bestimmten Zeitpunkt wird das Prisma in ein hohes und weites Gefäß, welches mit Wasser gefüllt ist, eingetaucht. Es beginnt die Auflösung des Steinsalzes und der Fortgang derselben kann an der Scala mit Hilfe eines schwach vergrößernden Fernrohres beobachtet werden, da sich die Grenze zwischen dem noch ungelösten Steinsalze und der darüber befindlichen Flüssigkeit als eine scharfe, zu den Strichen der Theilung parallele Linie präsentirt.

Ein solcher Versuch wurde am 23. Juni Mittags begonnen und am 9. Juli Mittags abgeschlossen. Die folgende Tabelle gibt das Ergebniss desselben.

				<i>h</i>	
23. Juni	12 <sup>h</sup>	— <sup>m</sup>	Mittags	0,0	
24. "	12	—	"	6,3	39,69
25. "	12	—	"	9,0	41,31
26. "	12	—	"	10,9	37,81
27. "	12	—	"	12,6	39,95
28. "	3	30	Nachmittags	14,3	39,73
29. "	12	—	Mittags	15,4	38,24
30. "	12	—	"	16,6	38,40
1. Juli	6	—	Nachmittags	18,0	38,75
2. "	12	—	Mittags	18,8	39,25
4. "	12	—	"	20,8	39,60
5. "	6	—	Nachmittags	21,9	37,58
7. "	12	—	Mittags	23,4	38,83
9. "	12	—	"	25,0	38,72

Die Zahlen unter  $h$  geben in Millimetern die Tiefen an, bis zu welchen das Steinsalzprisma zu den eben angegebenen Zeiten aufgelöst war. Betrachtet man die am 24. und 27. Juni, 2. und 9. Juli, also nach 1, 4, 9, 16 Tagen gemachten Ablesungen 6,3, 12,6, 18,8, 25,0, so sieht man, dass sich diese sehr nahe, wie die Zahlen 1, 2, 3, 4, also wie die Quadratwurzeln aus den Zeiten verhalten, welche vom Beginn des Versuches bis zum Datum der gemachten Ablesung verflossen sind. Dieses Verhalten ist nichts anderes, als der Integralausdruck des Gesetzes, dass die Geschwindigkeit der Auflösung dem Abstände der Oberfläche des Steinsalzes von dem Rande der dasselbe einschliessenden Platten verkehrt proportional ist.

In anderer Weise stellen die Zahlen der letzten Reihe dieses Gesetz dar. Ist  $h$  die zur Zeit  $t$ ,  $h'$  die zur Zeit  $t'$  gemachte Ablesung, so ist  $h^2$  der Zeit  $t$ ,  $h'^2$  der Zeit  $t'$  proportional, die Differenz  $h'^2 - h^2$  durch  $t' - t$  dividirt, ist somit eine constante Zahl. Die Zahlen der letzten Reihe sind so gebildet, dass von dem Quadrate jeder folgenden Ablesung jenes der vorhergehenden subtrahirt und die Differenz durch die Differenz der Beobachtungszeiten dividirt wurde. Man sieht, dass die so erhaltenen Quotienten von ihrem Mittelwerthe 39,02 nur wenig und keineswegs nach einer bestimmten Regel abweichen, dass insbesondere auf eine grosse Abweichung nach der einen Seite, eine grosse nach der anderen Seite folgt, der Grund derselben also auf einen Fehler der Beobachtung zurückgeführt werden kann.

Der Versuch wurde in einem von der directen Sonnenstrahlung nicht getroffenen Zimmer ausgeführt. Die Temperatur zeigte während der Dauer des Versuches nur geringe Schwankungen, sie hatte im Mittel die Höhe von 24° C.

Ausser den mitgetheilten Ablesungen wurden auch noch Beobachtungen in den ersten Stunden nach Beginn des Versuches gemacht. Es zeigte sich dabei eine bemerkenswerthe Erscheinung. Der obere Theil des Prismas, in welchem das Steinsalz schon aufgelöst war, erschien, durch das Fernrohr betrachtet, ganz dunkel, der untere etwas heller. Es wurde notirt:

Um 1 <sup>h</sup> 30 <sup>m</sup>	bis 1 mm	dunkel,	tiefer bis 1,5 mm	hellgrau,
" 3 —	" 2 "	" "	" " 2,2 "	" "
" 4 —	" 2,3 "	" "	" " 2,6 "	" "
" 6 —	" 2,9 "	" "		

Durch diese Erscheinung ist die optische Wirkung der über dem Steinsalze befindlichen Lösung charakterisirt. Ich habe schon einmal darauf hingewiesen, dass eine von zwei parallelen verticalen Ebenen begrenzte Flüssigkeit, deren Dichte von unten nach oben abnimmt, dies ist bei der diffundirenden Salzlösung der Fall, ähnlich wirkt wie ein Prisma, dessen brechende Kante sich oben befindet.

Ich will hier noch über einen zweiten Versuch berichten, welchen ich angestellt habe, um zu zeigen, wie ganz anders der Process der Auflösung sich gestaltet, wenn die Abfuhr des gelösten Salzes in die äussere Flüssigkeit nicht durch Diffusion erfolgt, sondern durch Strömungen bewirkt wird. Es wurde ein eben solches Prisma, wie das oben beschriebene, hergestellt und in Wasser eingetaucht, aber mit der freien Steinsalzfläche nicht nach oben, sondern nach unten. Die folgende Tabelle enthält die gemachten Beobachtungen.

		$h$				$h$	
8 <sup>h</sup>	0 <sup>m</sup>	0,0	3,8	8 <sup>h</sup>	45 <sup>m</sup>	12,8	4,3
	15	3,8	4,5		0	17,1	4,4
	30	8,3	4,5		15	21,5	4,1
	45	12,8			30	25,6	

Die Zahlen unter  $h$  geben wieder in Millimetern die Höhen, bis zu welchen das Steinsalz zu den voran notirten Zeiten aufgelöst war. Bei dieser Anordnung wurde also in 1 $\frac{1}{2}$  Stunden eine längere Steinsalzsäule gelöst, als bei dem früheren Versuche in 16 Tagen.

Die in der letzten Reihe angeführten Differenzen der aufeinander folgenden Ablesungen zeigen, dass man die Geschwindigkeit der Auflösung von der Distanz der Steinsalzfläche vom unteren Rande des Prismas als unabhängig annehmen kann. Ihr Werth ist nahe = 17 mm in der Stunde. Die Verschiedenheit der beiden Vorgänge tritt recht auffallend hervor, wenn man die Zeiten berechnet, in welchen eine Steinsalzsäule von grösserer Länge gelöst wird. Eine Säule von 1 m Mächtigkeit bedarf zur Auflösung von oben 70 Jahre, zur Auflösung von unten 2 $\frac{1}{2}$  Tage, und wächst

die erstere Zeit mit der Mächtigkeit im quadratischen, die letztere nur in einfachem Verhältniss.

Versuche der zweiten Art können dazu dienen, das Verhalten verschiedener Flächen eines Krystalles gegen sein Lösungsmittel zu prüfen. Die Versuche erster Art eignen sich zur Beantwortung einer solchen Frage nicht, hingegen können sie zum Studium der Diffusion der Salze durch ihre Lösungsmittel verwendet werden. Dazu ist es aber nöthig, den Vorgang selbst nach der Theorie der Diffusion berechenbar darzustellen. Diese Aufgabe bildet den Gegenstand des letzten Theiles der vorliegenden Abhandlung, in welchem auch die Auswerthung des Diffusionscoëfficienten des Chlornatriums und des Wassers enthalten ist. Derselbe wird = 1,204 gefunden unter Annahme des Centimeters als Längen- und des Tages als Zeiteinheit.

Diese Methode der Bestimmung von Diffusionscoëfficienten ist nicht auf solche Körper beschränkt, welche in grösseren Krystallen dargestellt, aus welchen also Prismen von ähnlichen Dimensionen, wie sie das Steinsalzprisma hatte, geschnitten werden können. Man kann in derselben Weise auch die Auflösung eines festen Körpers, der in Form eines Pulvers gegeben ist, beobachten. Bildet man aus einem solchen Pulver und seiner gesättigten Lösung ein gleichförmiges Gemisch oder einen Brei und füllt damit eine mit einer Theilung versehene Glasröhre, so lässt sich daran dieselbe Erscheinung beobachten, wie an dem Steinsalzprisma. Taucht man die Röhre mit dem offenen Ende nach oben in ein grosses, das Lösungsmittel enthaltendes Gefäss, so beginnt die Auflösung des Breies und mit dem Fortschreiten derselben wandert die Grenze zwischen dem Brei und der darüber befindlichen Lösung immer tiefer. Dieses Wandern ist messbar, da die Grenze, durch das Fernrohr beobachtet, als scharfe zu den Theilstrichen an der Glasröhre parallel laufende Linie erscheint. Die Geschwindigkeit, mit welcher die Trennungsebene abwärts wandert, ist, wie bei dem früheren Versuche, dem Abstände derselben vom offenen Ende verkehrt proportional. Der Proportionalfactor ist jedoch grösser als in dem Falle, wenn statt des Breies dasselbe Salz als Krystall gelöst wird, und zwar um so grösser, je



kleiner die Menge des ungelösten Salzes im Brei ist. Diese Menge muss bekannt sein, wenn aus den Beobachtungen der Coëfficient der Diffusion abgeleitet werden soll.

In der eingangs citirten Abhandlung habe ich die Theorie der Verdampfung aus einer Röhre unter der Annahme entwickelt, dass die veränderliche Geschwindigkeit der Verdampfung für jede Zeit so gerechnet werden dürfe, als wäre zu dieser Zeit der dem gegebenen Niveau der Flüssigkeit entsprechende Beharrungszustand der Verdampfung vorhanden. Durch diese Annahme wird die Rechnung ausserordentlich vereinfacht, der dadurch herbeigeführte Fehler ist sehr klein und um so kleiner, je grösser die Dichte der Flüssigkeit im Vergleich zu jener ihres Dampfes ist. Die unter dieser Annahme abgeleitete Formel für die Geschwindigkeit der Verdampfung ist auch zur Berechnung der Diffusionscoëfficienten hinreichend genau. Das Problem lässt sich jedoch auch ohne diese Annahme lösen. Die Herstellung dieser exacten Lösung findet sich in dem zweiten Abschnitte der vorliegenden Abhandlung. Sie bildet eine neue Anwendung jener Erweiterung der Theorie der Wärmeleitung, welche diese durch die Theorie der Eisbildung erfahren hat. Die exacte Lösung des Problems der Verdampfung ist von besonderer Wichtigkeit deshalb, weil sie die Theorie des analogen Falles der Auflösung eines festen Körpers in sich schliesst.

Der folgende erste Abschnitt enthält einige Ausführungen, die schon in meinen älteren Abhandlungen enthalten sind. Ich habe dieselben hier aufgenommen, um dafür die Umwandlung der Gleichungen für die Diffusion der Gase in jene für die Diffusion der Flüssigkeiten, welche im dritten Abschnitte vorgenommen wird, kürzer und leichter verständlich fassen zu können.

#### I. Ueber die Theorie der Diffusion der Gase.

Die Gleichungen, welche zur Berechnung der Versuche über die Diffusion der Gase dienen, sind zuerst von Maxwell<sup>1)</sup> entwickelt worden, und zwar auf Grund einer speziellen

1) Maxwell, Phil. Mag. (4) 35. p. 199. 1868.



Annahme über die Natur der Gase. Nach dieser Annahme ist ein Gas als ein System von Punkten zu betrachten, zwischen welchen der fünften Potenz der Distanz verkehrt proportionale Abstossungen thätig sind.

Ich habe darauf<sup>1)</sup>, um die Einführung dieser Gleichungen in den Lehrgang der Hydrodynamik zu erleichtern, und um dieselben auch auf die Diffusion der Flüssigkeiten ausdehnen zu können, das Resultat der Maxwell'schen Rechnungen in einen einfachen Satz zusammengefasst und diesen in Verbindung mit dem Dalton'schen Princip, welches das Gleichgewicht eines Gasgemenges bestimmt, als Grundlage für den neuen Theil der Hydrodynamik gewählt. Dieser Satz ist folgender:

In einem Gasgemenge erfährt jedes einzelne Theilchen eines einfachen Gases, wenn es sich bewegt, von jedem anderen Gase im Gemenge einen Widerstand, welcher der Dichte des anderen Gases und der relativen Geschwindigkeit beider proportional ist und mit der letzteren gleiche Richtung hat. Der auf alle Theilchen des ersten Gase, welche in einem Volumenelement sich befinden, entfallende Widerstand ist der Anzahl dieser Theilchen, also ebenfalls der Dichte des ersten Gases in diesem Elemente proportional.

Bewegt sich also in einem Gemenge von zwei Gasen das erste Gas etwa parallel der Axe der  $x$  mit der Geschwindigkeit  $u_1$ , das zweite mit der Geschwindigkeit  $u_2$ , ist  $\rho_1$  die Dichte des ersten,  $\rho_2$  die des zweiten Gases in dem Volumenelemente  $dx dy dz$ , so erfahren die darin enthaltenen Theilchen des ersten Gases einen Widerstand, welcher durch  $A_{12} \rho_1 \rho_2 (u_1 - u_2) dx dy dz$  ausgedrückt werden kann.  $A_{12}$  bedeutet einen von der Natur der beiden Gase, die in dem Gemenge sich befinden, und von der Temperatur des Gemenges abhängigen Coëfficienten.

Die erste der hydrodynamischen Gleichungen erhält demnach für ein Gemenge von zwei Gasen folgende Gestalt:

$$(1) \quad \rho_1 f_1 = \rho_1 X_1 - \frac{dp_1}{dx} - A_{12} \rho_1 \rho_2 (u_1 - u_2).$$

$f_1$  bedeutet die Beschleunigung,  $p_1$  den Partialdruck des

1) J. Stefan, Wien. Ber. 63. II. Abth. p. 63. 1871.

ersten Gases,  $X_1$  die auf die Einheit seiner Masse parallel der Axe der  $x$  wirkende äussere Kraft.

Aus dieser Gleichung erhält man die analoge für das zweite Gas durch Vertauschung der Indices 1 und 2, wobei man die Relation  $A_{12} = A_{21}$  zu beachten hat. Diese Relation ergibt sich aus folgender Betrachtung. Der Widerstand, welchen ein Gas bei seiner Bewegung durch ein anderes erfährt, ist die Bewegungsgrösse, welche von den Theilchen dieses Gases auf die des anderen in der Zeiteinheit übertragen wird. Für das zweite Gas ist dann als Widerstand dieselbe Bewegungsgrösse aber mit dem entgegengesetzten Zeichen in die Rechnung zu stellen. Wenn sich beide Gase in gleicher Richtung bewegen, und  $u_1$  grösser ist als  $u_2$ , so ist der Widerstand, den das erste Gas von dem zweiten erfährt, eine seiner Bewegung entgegen wirkende Kraft, für das zweite Gas aber bedeutet in diesem Falle der Widerstand, den es vom ersten erfährt, nicht einen Widerstand im gewöhnlichen Sinne dieses Wortes, sondern eine Kraft, welche mit der Bewegung gleich gerichtet ist. Nur wenn die beiden Gase gegeneinander sich bewegen, verzögert jedes das andere in seiner Bewegung.

Aehnlich der Gleichung (1) sind auch die Gleichungen für die Bewegung parallel den zwei anderen Coordinatenachsen beschaffen. Ich will dieselben nicht aufschreiben, weil im Folgenden nur solche Fälle betrachtet werden, in welchen die Bewegung der Axe der  $x$  parallel geht und nur Function dieser Variablen und der Zeit  $t$  ist. Auch von der Wirkung einer äusseren Kraft soll abgesehen werden.

Die Diffusion der Gase geht auch bei bedeutenden Gefällen der Partialdrucke sehr langsam vor sich, der Diffusionswiderstand ist sehr gross. Dagegen sind die Producte aus den Dichten in die Beschleunigungen kleine Grössen. Wenn man diese vernachlässigt, so nehmen die Gleichungen eine sehr einfache Form an. Die Gleichung (1) und die analoge für das zweite Gas reduciren sich auf:

$$(2) \quad \frac{dp_1}{dx} + A_{12} \varrho_1 \varrho_2 (u_1 - u_2) = 0, \quad \frac{dp_2}{dx} + A_{12} \varrho_1 \varrho_2 (u_2 - u_1) = 0.$$

Die Summe dieser zwei Gleichungen gibt:

$$\frac{dp_1}{dx} + \frac{dp_2}{dx} = \frac{dp}{dx} = 0.$$

Die Summe der Partialdrucke, oder der Gesamtdruck des Gemenges, welcher mit  $p$  bezeichnet wird, ist von  $x$  unabhängig, hat also im Diffusionsraume überall denselben Werth.

Zu den Gleichungen (2) kommen noch die Continuitätsgleichungen, welchen den Zuwachs der Dichte jedes Gases in einem Elemente durch die Bewegungsmenge desselben bestimmen. Sie sind:

$$(3) \quad \frac{d\rho_1}{dt} + \frac{d(\rho_1 u_1)}{dx} = 0, \quad \frac{d\rho_2}{dt} + \frac{d(\rho_2 u_2)}{dx} = 0.$$

Ich will an Stelle der Dichten und der Partialdrucke zwei neue Variable  $n_1$  und  $n_2$  einführen.  $n_1$  soll die Anzahl der Molecüle des ersten Gases in der Volumeneinheit bedeuten,  $n_2$  die analoge Bedeutung für das zweite Gas haben. Sind  $m_1$  und  $m_2$  die Massen der Molecüle, so ist  $\rho_1 = n_1 m_1$  und  $\rho_2 = n_2 m_2$ . Ferner ist  $p_1 = C n_1$  und  $p_2 = C n_2$ . Die Constante  $C$  ist nach dem Gesetze von Avogadro für beide Gase dieselbe, weil beide dieselbe Temperatur besitzen. Setzt man:

$$(4) \quad \frac{C}{n A_{12} m_1 m_2} = k,$$

worin  $n = n_1 + n_2$  die Summe der Molecüle in der Volumeneinheit bedeuten soll, so verwandeln sich die Gleichungen (2) in:

$$(5) \quad k \frac{dn_1}{dx} + \frac{n_1 n_2}{n} (u_1 - u_2) = 0, \quad k \frac{dn_2}{dx} + \frac{n_1 n_2}{n} (u_2 - u_1) = 0.$$

Die Gleichungen (3) gehen über in:

$$(6) \quad \frac{dn_1}{dt} + \frac{d(n_1 u_1)}{dx} = 0, \quad \frac{dn_2}{dt} + \frac{d(n_2 u_2)}{dx} = 0.$$

Addirt man die beiden Gleichungen (5), so erhält man:

$$\frac{dn_1}{dx} + \frac{dn_2}{dx} = \frac{dn}{dx} = 0,$$

es ist  $n$  unabhängig von  $x$ .

Addirt man die beiden Gleichungen (6), so folgt:

$$(7) \quad \frac{dn}{dt} + \frac{d(n_1 u_1 + n_2 u_2)}{dx} = 0.$$

Wird der Druck  $p$  im Diffusionsraume constant erhalten, oder ändert sich derselbe nur infolge einer Aenderung

der Temperatur, so ist  $n$  von  $t$  unabhängig. Dann folgt aus der Gleichung (7) unmittelbar, dass  $n_1 u_1 + n_2 u_2$  von  $x$  unabhängig ist. Ist die Röhre, in welcher die Diffusion stattfindet, an einem Ende durch eine feste Wand geschlossen, durch welche kein Gas eintreten oder austreten kann, so ist daselbst  $u_1 = u_2 = 0$ , also daselbst und auch überall:

$$(8) \quad n_1 u_1 + n_2 u_2 = 0.$$

Für diesen Fall geht die erste der Gleichungen (5) über in:

$$(9) \quad k \frac{dn_1}{dx} + n_1 u_1 = 0.$$

Differenzirt man diese Gleichung nach  $x$ , so erhält man mit Hülfe der ersten der Gleichungen (6) die aus der Theorie der Wärmeleitung bekannte Gleichung:

$$(10) \quad \frac{dn_1}{dt} = k \frac{d^2 n_1}{dx^2}.$$

Das durch die Formel (4) eingeführte  $k$  bedeutet diejenige Grösse, welche Maxwell als den Coëfficienten der Diffusion der beiden Gase definirt hat. Die Gleichung (4) zeigt, dass  $k$  der Zahl der Molecüle in der Volumeneinheit, bei derselben Temperatur also auch dem Drucke des Gasgemenges verkehrt proportional ist, ein Resultat, für welches die Versuche die volle Bestätigung geliefert haben.

Die Constante  $C$  ist der absoluten Temperatur proportional. Was die Grösse  $A_{12}$  anbetrifft, so wird dieselbe nach der im Eingange erwähnten Hypothese von der Temperatur unabhängig gefunden. Berechnet man aber die Wechselwirkung der Gasmolecüle unter der Voraussetzung, dass sich dieselben wie elastische Kugeln verhalten, welche Berechnung sich allerdings nicht exact durchführen lässt, so findet man  $A_{12}$  der Quadratwurzel der absoluten Temperatur proportional.<sup>1)</sup> Bei gleichbleibendem  $n$  würde also nach der ersten Hypothese  $k$  der ersten Potenz, nach der zweiten der Potenz  $1/2$  der absoluten Temperatur proportional sein. In der gleichen Weise verhalten sich die beiden Theorien auch in Bezug auf die Abhängigkeit der Coëfficienten der inneren Reibung und der Wärmeleitung von der Temperatur. So

1) J. Stefan, Wien. Ber. 65. 2. Abth. p. 323. 1872.

wie für die beiden letzteren haben die Versuche auch für die Coëfficienten der Diffusion gelehrt, dass ihre Abhängigkeit von der Temperatur nicht für alle Gase gleich ist, und der Exponent, welcher diese Abhängigkeit bestimmt, zwischen  $\frac{1}{2}$  und 1 liegende Werthe hat.

Man pflegt jedoch nach dem Vorgange von Maxwell die Coëfficienten der Diffusion für verschiedene Temperaturen nicht auf gleiche Werthe von  $n$ , sondern auf gleiche Werthe des Druckes  $p$  zu beziehen. Ersetzt man in der Formel (4) der Relation  $p = Cn$  gemäss  $n$  durch  $p$ , so wird:

$$k = \frac{C^2}{p A_{12} m_1 m_2}$$

also der Exponent der absoluten Temperatur, welcher die Abhängigkeit des Diffusionscoëfficienten von derselben ausdrückt, um eine Einheit erhöht.

Um noch die Uebereinstimmung dieser Formel mit jener, durch welche ich in den früheren Abhandlungen  $k$  dargestellt habe, darzuthun, habe ich in dieselbe:

$$C = \frac{p_0 T}{n_0 T_0}$$

einzuführen.  $n_0$  bedeutet die Anzahl der Molecüle eines Gases in der Volumeneinheit bei dem normalen Drucke  $p_0$  und der normalen absoluten Temperatur  $T_0$ . Setzt man dann noch  $n_0 m_1 = d_1$ ,  $n_0 m_2 = d_2$ , sodass  $d_1$  und  $d_2$  die normalen Dichten der beiden Gase bedeuten, so wird:

$$(11) \quad k = \frac{p_0^2 T^2}{p A_{12} d_1 d_2 T_0^2}.$$

## II. Theorie der Versuche über die Verdampfung.

Der Anfangspunkt der Abscissen soll im offenen Ende der Röhre liegen, die Abscisse der Oberfläche der Flüssigkeit mit  $h$  bezeichnet werden. Für das offene Ende soll vorausgesetzt werden, dass der aus der Röhre dahin gelangende Dampf sofort weggeführt werde, dass also für  $x=0$  die Dichte des Dampfes, oder, wenn  $n_1$  die Zahl seiner Molecüle in der Volumeneinheit ist, dass daselbst  $n_1 = 0$  ist. Diese Bedingung ist in grosser Annäherung erfüllt, wenn die Röhre in einem grossen, luftigen Raume aufgestellt ist, namentlich wenn der Dampf schwerer ist, als die Luft, sie

lässt sich noch exacter erfüllen, wenn man über den Rand der Röhre einen Luftstrom streichen lässt, oder einen Strom desjenigen Gases, in welchem die Verdampfung vor sich geht. Diese Anordnung habe ich bei den Versuchen über die Verdampfung des Aethers in Wasserstoff zur Anwendung gebracht.

An der Oberfläche der Flüssigkeit hat der Dampf das Maximum der Dichte, welche er bei der Versuchstemperatur haben kann. Ist die entsprechende Molecülzahl  $N_1$ , so ist  $n_1 = N_1$  für  $x = h$  die zweite Bedingung.

Für die Bewegung des Dampfes und der Luft gelten die Gleichungen (5) und (6) für jene Werthe von  $x$ , welche zwischen  $x = 0$  und  $x = h$  liegen. Da  $h$  mit der Zeit wächst, so ist also das Gültigkeitsgebiet der Gleichungen ein von der Zeit abhängiges. Für dieses Gebiet gilt die aus der Summirung der Gleichungen (5) sich ergebende Relation, dass  $n_1 + n_2 = n$  unabhängig von  $x$  ist. Es ist  $n$  auch, wenn die Temperatur während der Versuchsdauer constant bleibt, unabhängig von der Zeit, der Gleichung (7) zufolge ist auch  $n_1 u_1 + n_2 u_2$  unabhängig von  $x$ . Die Gleichung (8), durch welche die vorhin geführte Betrachtung so wesentlich vereinfacht wurde, gilt jedoch nicht mehr, da es für diesen Fall keine feste Wand gibt, durch welche keine Gase austreten oder eintreten können.  $n_1 u_1 + n_2 u_2$  ist eine Function der Zeit, diese lässt sich aus den Vorgängen an der Oberfläche der Flüssigkeit bestimmen.

Ist diese in der Zeit  $dt$  um  $dh$  weiter gerückt, so haben sich  $Ndh$  Dampfmolecüle gebildet, wenn  $N$  die Zahl solcher Molecüle in der Volumeneinheit der Flüssigkeit bedeutet. Im Raume  $dh$  bleiben  $N_1 dh$  solcher Molecüle zurück, es gehen also  $(N - N_1)dh$  gegen das offene Ende fort. Man hat daher für  $x = h$ :

$$(12) \quad n_1 u_1 = - (N - N_1) \frac{dh}{dt}.$$

In den Raum  $dh$  müssen so viel Luftmolecüle eindringen, dass die Zahl  $N_1$  zu  $n$  ergänzt wird, es ist also für  $x = h$ :

$$n_2 u_2 = (n - N_1) \frac{dh}{dt},$$

folglich:

$$(13) \quad n_1 u_1 + n_2 u_2 = - (N - n) \frac{dh}{dt}.$$

Mit Hülfe dieser Gleichung kann man  $n_2 u_2$  aus der ersten der Gleichungen (5) eliminiren und erhält:

$$(14) \quad h \frac{dn_1}{dx} + n_1 u_1 + \frac{N-n}{n} n_1 \frac{dh}{dt} = 0$$

und nach Differentiation nach  $x$ :

$$(15) \quad \frac{dn_1}{dt} = k \frac{d^2 n_1}{dx^2} + \frac{N-n}{n} \frac{dn_1}{dx} \frac{dh}{dt},$$

welche Gleichung die Stelle der Gleichung (10) bei dem früheren Problem vertritt. Zu dieser Gleichung muss, damit das Problem vollständig bestimmt wird, ausser den früher angeführten Bedingungen für  $x=0$  und  $x=h$  für letzteren Werth von  $x$  noch eine Bedingung hinzugefügt werden. Dieselbe ergibt sich aus (14), wenn man darin für  $n_1 u_1$  seinen für  $x=h$  gültigen Werth aus (12) einsetzt. Sie ist:

$$(16) \quad h \frac{dn_1}{dx} = \frac{n-N_1}{n} N \frac{dh}{dt}.$$

Der Differentialgleichung (15) und allen übrigen Bedingungen genügen die Ausdrücke:

$$(17) \quad n_1 = A \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{kt}}} e^{-z^2 - 2\alpha\beta z} dz, \quad h = 2\alpha\sqrt{kt}, \quad \beta = \frac{N-n}{n}.$$

Dass  $n_1=0$  wird, wenn man  $x=0$  setzt, ist unmittelbar ersichtlich. Damit  $n_1=N_1$  wird für  $x=h$ , hat man:

$$(18) \quad N_1 = A \int_0^{\alpha} e^{-z^2 - 2\alpha\beta z} dz$$

zu machen. Die Bedingung (16) verwandelt sich in die Gleichung:

$$(19) \quad A e^{-\alpha^2 - 2\alpha^2\beta} = 2\alpha N \frac{n-N_1}{n}.$$

Eliminirt man aus dieser und der Gleichung (18) die Grösse  $A$ , so erhält man eine Bestimmungsgleichung für  $\alpha$ , sie ist:

$$(20) \quad \alpha e^{\alpha^2 + 2\alpha^2\beta} \int_0^{\alpha} e^{-z^2 - 2\alpha\beta z} dz = \frac{n N_1}{2N(n-N_1)}.$$

Ist  $\alpha$  ermittelt, so ist dann auch  $A$  durch die Gleichung (18) gegeben.

Die Zahl  $N$  ist sehr gross im Vergleich zu  $n$ . Es ist also auch  $\beta$  eine grosse Zahl. Man kann daher die Gleichung (20) mit grosser Annäherung reduciren auf:

$$\alpha e^{2\alpha^2\beta} \int_0^\alpha e^{-2\alpha\beta z} dz = \frac{n N_1}{2N(n - N_1)},$$

oder nach Ausführung der Integration auf:

$$\frac{e^{2\alpha^2\beta} - 1}{2\beta} = \frac{n N_1}{2N(n - N_1)},$$

woraus man nach Einsetzung des Werthes von  $\beta$ :

$$2\alpha^2 = \frac{n}{N-n} \log \frac{n(N - N_1)}{N(n - N_1)},$$

oder, da man  $n$  und  $N_1$  neben  $N$  weglassen kann:

$$2\alpha^2 = \frac{n}{N} \log \frac{n}{n - N_1} \text{ findet.}$$

Das Fortschreiten der Oberfläche der Flüssigkeit ist also durch das Gesetz:

$$(21) \quad h^2 = \frac{nk\ell}{2N} \log \frac{n}{n - N_1}$$

bestimmt. Es ist dies dieselbe Formel, welche durch eine approximative Rechnung anderer Art in der Abhandlung: Versuche über die Verdampfung, abgeleitet worden ist. Es wurde in dieser Abhandlung vorausgesetzt, dass die Verdampfung der Flüssigkeit aus der Tiefe  $h$  so gerechnet werden dürfe, als befände sie sich im Zustande der Beharrung, welcher sich nach längerer Zeit bei constant gehaltener Tiefe herstellen würde. Für diesen Zustand ist  $n_1 u_1$  unabhängig von  $x$  und  $u_2 = 0$ . Die erste der Gleichungen (5) vereinfacht sich dann in:

$$k \frac{dn_1}{dx} + \frac{n_2}{n} \cdot n_1 u_1 = 0$$

und gibt:

$$n_1 u_1 = - \frac{nk}{n - n_1} \frac{dn_1}{dx} = nk \frac{d \log (n - n_1)}{dx}.$$

Da  $\log (n - n_1)$  eine lineare Function von  $x$  ist, so ist der Differentialquotient durch die Werthe der Function für  $x = 0$  und  $x = h$  bestimmt. Man erhält also:



$$n_1 u_1 = - \frac{nk}{n - n_1} \log \frac{n}{n - N_1}.$$

Die Gleichung (12) gibt einen zweiten Werth für  $n_1 u_1$ . Setzt man beide gleich und vernachlässigt  $N_1$  neben  $N$ , so erhält man wieder die Formel (21). In diese Formel sollen nun noch die in der früheren Abhandlung gebrauchten Bezeichnungen eingetragen werden. Hinter dem Logarithmus kann man für  $n:(n - N_1)$  den Quotienten  $p:(p - P_1)$  setzen, wenn  $P_1$  der Druck des gesättigten Dampfes bei der Temperatur  $T$  des Versuches bedeutet. Vor dem Logarithmus kann man Zähler und Nenner mit der Masse eines Dampf-moleculs  $m_1$  multipliciren. Dann bedeutet  $Nm_1 = s_1$  die Dichte der Flüssigkeit,  $nm_1$  die Dichte des Dampfes bei der Temperatur  $T$  reducirt auf den Druck  $p$ . Bezeichnet man die auf  $T_0$  und  $p_0$  reducirte Dichte des Dampfes mit  $d_1$ , so ist:

$$nm_1 = d_1 \cdot \frac{p T_0}{p_0 T}.$$

Die Formel (21) verwandelt sich also in:

$$(22) \quad h^2 = \frac{d_1 T_0}{2 s_1 T} \cdot \frac{p k t}{p_0} \cdot \log \frac{p}{p - P_1},$$

$k$  bedeutet darin den Coëfficienten der Diffusion für den Druck  $p$  und die Temperatur  $T$ . Dem Gesetze, welches  $k$  mit  $p$  verbindet, gemäss ist  $pk/p_0$  der Diffusionscoëfficient bei dem normalen Drucke  $p_0$ , welcher in der früheren Abhandlung unmittelbar mit  $k$  bezeichnet worden ist. In dieser fehlt bei der entsprechenden Formel der Factor  $T_0:T$ . Bei der Uebertragung des Werthes (11) für  $k$  aus einer anderen Abhandlung ist der Exponent 2 bei  $T$  und  $T_0$  weggeblieben, ein Versehen, welches übrigens schon von Winkelmann corrigirt worden ist. Die von mir berechneten Werthe der Diffusionscoëfficienten für den Dampf des Aethers bei  $19^\circ$  und den Dampf des Schwefelkohlenstoffs bei  $16^\circ$  sind demgemäss von 0,0827 und 0,0995 auf 0,0844 und 0,1053 zu erhöhen.

Statt der Bedingung, dass für das offene Ende der Röhre die Dichte des Dampfes, also auch  $n_1 = 0$  zu setzen sei, kann auch die Bedingung vorgeschrieben sein, dass daselbst  $n_1$  einen bestimmten Werth  $N_0$  annehmen soll. Dieser neuen

Bedingung wird genügt, wenn man zu dem Ausdrucke für  $n_1$  in (17) die Constante  $N_0$  hinzufügt. Es ändert sich dadurch die Gleichung (18) insofern, dass  $N_1 - N_0$  an Stelle von  $N_1$  auf der ersten Seite derselben steht. Ebenso tritt auf der zweiten Seite der Gleichung (20) im Zähler  $N_1 - N_0$  an die Stelle von  $N_1$ , während der Nenner ungeändert bleibt.

Die Näherungsformel (21) geht in:

$$(23) \quad h^2 = \frac{nkt}{2N} \log \frac{n - N_0}{n - N_1}$$

über und dementsprechend tritt auch in der Formel (22) hinter dem Logarithmus im Zähler  $p - P_0$  an die Stelle von  $p$ .  $P_0$  bedeutet den Partialdruck des Dampfes am offenen Ende der Röhre.

### III. Ueber die Diffusion der Flüssigkeiten.

Wie in einem Gase sind auch in einer Flüssigkeit die Molecüle in Bewegung, infolge welcher sie Bewegungsgrößen aufeinander übertragen, also aufeinander drücken. In einem Gemisch von zwei Flüssigkeiten kann man diesen Druck in die Partialdrucke der Bestandtheile zerlegen und die Bedingungen des Gleichgewichts ähnlich wie für ein Gemisch von zwei Gasen aufstellen. Bei der Diffusion zweier Flüssigkeiten durch einander wird eine Uebertragung der fortschreitenden Bewegung von der einen auf die andere erfolgen. Macht man über die Abhängigkeit dieses Diffusionswiderstandes von den Dichten und den Geschwindigkeiten der beiden Flüssigkeiten dieselbe Voraussetzung, welche der Theorie der Gase zu Grunde gelegt wurde, so gelten die Gleichungen (2) auch für die Diffusion der Flüssigkeiten.

In diesen Gleichungen sollen nun wieder für die Dichten die auf die Volumeneinheiten entfallenden Anzahlen der Molecüle, also  $\varrho_1 = n_1 m_1$ ,  $\varrho_2 = n_2 m_2$  gesetzt werden. Bezüglich der Partialdrucke soll angenommen werden, dass man:

$$p_1 = C_1 n_1, \quad p_2 = C_2 n_2$$

setzen könne, sodass  $C_1$  und  $C_2$  zwei von  $n_1$  und  $n_2$  unabhängige Größen sind. Addirt man die Gleichungen (2), so erhält man:

$$(24) \quad C_1 \frac{dn_1}{dx} + C_2 \frac{dn_2}{dx} = 0.$$

Ich will voraussetzen, dass bei der Diffusion der zwei Flüssigkeiten eine Aenderung des Gesamtvolumens derselben nicht eintritt. Sind  $v_1$  und  $v_2$  die Volumina der Molecüle erster und zweiter Art, so hat man dann die Gleichung:

$$(25) \quad n_1 v_1 + n_2 v_2 = 1.$$

Es versteht sich von selbst, dass unter  $v_1$  und  $v_2$  nicht die Volumina der kleinen Körperchen, als welche man die Molecüle ansehen kann, gemeint sind, sondern die räumlichen Dominien, die diesen Molecülen in der Flüssigkeit zukommen. Die beiden Gleichungen (24) und (25) geben:

$$C_1 = C v_1, \quad C_2 = C v_2.$$

worin  $C$  eine neue, den zwei Bestandtheilen der Flüssigkeit gemeinsame Constante bedeutet. Man hat demnach:

$$(26) \quad p_1 = C v_1 \cdot n_1, \quad p_2 = C v_2 \cdot n_2.$$

Ist  $v_1 = v_2$ , so geben diese zwei Gleichungen den Ausdruck des Gesetzes von Avogadro.

Die erste der beiden Gleichungen (2) nimmt nach Einführung dieser Bezeichnungen die Form an:

$$C v_1 \frac{dn_1}{dx} + A_{12} m_1 m_2 n_1 n_2 (u_1 - u_2) = 0.$$

Setzt man zunächst zur Abkürzung:

$$(27) \quad \frac{C v_1 v_2}{A_{12} m_1 m_2} = k,$$

so geht die vorstehende Gleichung über in:

$$(28) \quad k \frac{dn_1}{dx} + n_1 n_2 v_2 (u_1 - u_2) = 0.$$

Durch Vertauschung der Indices 1 und 2 erhält man daraus die Gleichung für die zweite Flüssigkeit des Gemenges.

Die Continuitätsgleichungen (3) oder (6) behalten ihre Gültigkeit und Form in unveränderter Weise auch für die vorliegende Aufgabe.

Multiplicirt man die erste dieser Gleichungen:

$$(29) \quad \frac{dn_1}{dt} + \frac{d(n_1 u_1)}{dx} = 0, \quad \frac{dn_2}{dt} + \frac{d(n_2 u_2)}{dx} = 0$$

mit  $v_1$ , die zweite mit  $v_2$  und addirt sie sodann, so erhält man wegen der Gl. (25):

$$(30) \quad \frac{d(n_1 u_1 v_1 + n_2 u_2 v_2)}{dx} = 0.$$

Es ist also die gleichzeitig durch einen Querschnitt getragene Volumenmenge  $n_1 u_1 v_1 + n_2 u_2 v_2$  unabhängig von  $x$ .

Geschieht die Diffusion in einem Gefässe mit einer zur Richtung der  $x$  senkrechten festen Wand, durch welche weder Molecüle der einen, noch der anderen Art ein- oder austreten können, dann ist für diese Wand  $u_1 = u_2 = 0$ , also auch für den ganzen Diffusionsraum:

$$(31) \quad n_1 u_1 v_1 + n_2 u_2 v_2 = 0.$$

Nimmt man aus dieser Gleichung  $n_2 u_2 v_2$  und trägt es in die Gl. (28), so verwandelt sich diese mit Rücksicht auf die Relation (25) in:

$$(32) \quad k \frac{dn_1}{dx} + n_1 u_1 = 0.$$

Diese Gleichung gibt das von Fick aufgestellte Elementargesetz der Diffusion und bedeutet die durch die Gl. (27) eingeführte Grösse  $k$  den Coëfficienten der Diffusion der beiden Flüssigkeiten.

Differenzirt man die Gl. (32) nach  $x$  und verbindet sie mit der ersten der Gleichungen (29), so erhält man die bekannte Gleichung:

$$(33) \quad \frac{dn_1}{dt} = k \frac{d^2 n_1}{dx^2},$$

welche bei der Berechnung der Vorgänge der Diffusion immer benützt wurde. Nach der hier vorgetragenen Theorie gilt sie aber ebenso wie die Gl. (32) nur für jene Fälle, bei welchen eine feste Wand den Diffusionsraum begrenzt. Vertauscht man in den Gleichungen (32) und (33) den Index 1 mit 2, so erhält man die entsprechenden Gleichungen für die Bewegung des zweiten Bestandtheiles des Gemisches.

#### IV. Berechnung des Versuches über die Auflösung des Steinsalzes.

In analytischer Beziehung ist diese Aufgabe von dem analogen Problem der Verdampfung nicht verschieden. Der Anfangspunkt der Abscissen soll in das offene Ende des Prisma gelegt und die Abscisse der Oberfläche des Steinsalzes zur Zeit  $t$  mit  $h$  bezeichnet werden. Die Zeichen mit dem Index 1 sollen sich auf das gelöste Salz, jene mit dem Index 2 auf das Wasser beziehen. Für das offene Ende soll  $n_1 = 0$ , für die Oberfläche des Steinsalzes  $n_1 = N_1$  gesetzt werden und soll  $N_1$  die Zahl der Salz-molecüle in der Volumeneinheit der gesättigten Salzlösung bedeuten.

Da es in diesem Falle keine feste Wand gibt, so besteht die Gl. (31) nicht, es kommt also auch die Differentialgleichung (33) nicht in Anwendung, sondern eine andere, die erst zu bilden ist. Es ist zunächst wieder der Werth von  $n_1 u_1 v_1 + n_2 u_2 v_2$  durch die besondere Betrachtung der Vorgänge an der Oberfläche des Steinsalzes zu ermitteln.

Rückt diese Fläche in der Zeit  $dt$  um  $dh$  weiter, so werden  $N dh$  Salzmoecüle gelöst, wenn  $N$  die Anzahl der Moecüle in der Volumeneinheit des Steinsalzes bedeutet.  $N_1 dh$  Moecüle bleiben in  $dh$  zurück, also gehen  $(N - N_1) dh$  gegen das offene Ende des Prismas. Man hat daher:

$$(34) \quad n_1 u_1 = - (N - N_1) \frac{dh}{dt}.$$

Zugleich treten  $N_2 dh$  Wassermolecüle in  $dh$  ein, wenn mit  $N_2$  die Zahl solcher Moecüle in der Volumeneinheit der gesättigten Lösung bezeichnet wird. Es ist demnach:

$$(35) \quad n_2 u_2 = N_2 \frac{dh}{dt},$$

und man erhält, wenn man die Relation  $N_1 v_1 + N_2 v_2 = 1$  berücksichtigt:

$$(36) \quad n_1 u_1 v_1 + n_2 u_2 v_2 = - (N v_1 - 1) \frac{dh}{dt}.$$

Wird aus dieser Gleichung der Werth von  $n_2 u_2 v_2$  genommen und in die Gl. (28) eingeführt, so verwandelt sich diese in:

$$(37) \quad k \frac{dn_1}{dx} + n_1 u_1 + (N v_1 - 1) n_1 \frac{dh}{dt} = 0,$$

und nach Differentiation nach  $x$  und Berücksichtigung der ersten der Gleichungen (29) in:

$$(38) \quad \frac{dn_1}{dt} = k \frac{d^2 n_1}{dx^2} + (N v_1 - 1) \frac{dn_1}{dx} \frac{dh}{dt}.$$

Hätte das Salzmoecül im festen Steinsalze dasselbe Volumen wie in der Lösung, so wäre  $N v_1 = 1$  und auch für die vorliegende Aufgabe die Gl. (33) gültig. Die Volumenänderungen der Moecüle beim Uebergange aus dem festen Körper in die Lösung sind nicht unerheblich. Immer ist jedoch der Factor des letzten Gliedes der Gl. (38) nicht wie der analoge Factor in der Gl. (15) sehr gross, sondern eine kleine Zahl. Da auch  $dn_1/dx$  und  $dh/dt$  kleine Werthe

haben, ist das letzte Glied der vorstehenden Gleichung wie ein Glied zweiter Ordnung anzusehen, dessen Vernachlässigung das Resultat der Rechnung nicht wesentlich beeinflussen würde.

Zur vollständigen Bestimmung der Aufgabe ist noch eine Gleichung für die Oberfläche des Steinsalzes hinzuzufügen, welche sich aus (37) ergibt, wenn man darin den für  $x=h$  geltenden Werth von  $n_1 v_1$  aus (34) einführt und  $n_1 = N_1$  setzt. Sie ist:

$$(39) \quad k \frac{dn_1}{dx} = N(1 - N_1 v_1) \frac{dh}{dt}.$$

Die Gleichungen (38) und (39) gehen unmittelbar in die analogen Gleichungen des Verdampfungsproblems über, wenn man  $v_1$  durch  $1/n$  ersetzt, welche Grösse ebenfalls das Volumen eines Dampf- oder Gasmoleküles bedeutet.

Umgekehrt können die Formeln, welche die Lösung des Verdampfungsproblems bilden, als Lösungen für die vorliegende Aufgabe verwendet werden, wenn man in diesen Formeln an die Stelle von  $n$  den reciproken Werth von  $v_1$  einführt. Die Formeln (17) bilden mit dieser Veränderung auch die Auflösung der jetzigen Aufgabe. Es ist:

$$(40) \quad n_1 = A \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{k}t}} e^{-z^2 - 2\alpha\beta z} dz, \\ h = 2\alpha\sqrt{k}t, \quad \beta = Nv_1 - 1.$$

Zur Bestimmung von  $\alpha$  erhält man daraus der Gl. (20) entsprechend die Formel:

$$(41) \quad \alpha e^{\alpha^2 + 2\alpha\beta} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{k}t}} e^{-z^2 - 2\alpha\beta z} dz = \frac{N_1}{2N(1 - N_1 v_1)}.$$

Es sind nun  $\beta$  und der zweite Theil der letzten Gleichung numerisch auszudrücken. Die Volumeneinheit der gesättigten Salzlösung enthält 0,319 g Salz und 0,886 Wasser, da das specifische Gewicht der Lösung = 1,205 ist. Nimmt man nun an, dass das Wasser das Volumen 0,886 einnimmt, so bleibt für das Salz das Volumen 0,114 und diese Zahl ist  $= N_1 v_1$ . Daraus findet man  $Nv_1$  durch Multipli-

cation mit dem Verhältnisse von  $N$  zu  $N_1$ , welches gleich ist dem Verhältnisse des specifischen Gewichtes des Steinsalzes = 2,143 zum Gewichte 0,319 des Salzes in der Volumeneinheit der Lösung. Es ist  $Nv_1 = 0,766$  und folglich  $\beta = -0,234$ . Für den zweiten Theil der Gl. (41) findet man den Werth 0,084. Aus diesem Werthe folgt, dass  $\alpha$  auch eine kleine Zahl ist und man, um eine einfachere Gleichung zu seiner Bestimmung zu erhalten, die Exponentielle und das bestimmte Integral auf der ersten Seite von (41) in Reihen entwickeln kann, die sich nur auf wenige Glieder zu erstrecken brauchen. In genügender Annäherung kann man für die hier auszuführende Berechnung die Formel (40) durch:

$$\alpha^2 [1 + \alpha^2 (\frac{2}{3} + \beta)] = \frac{N_1}{2N(1 - N_1 v_1)}$$

ersetzen und erhält nach Einführung der Zahlenwerthe  $\alpha^2 = 0,081$ . Der Gang der Auflösung ist also durch die Formel  $h^2 = 4\alpha^2 kt = 0,324 kt$  bestimmt. Der Quotient von  $h^2$  und  $t$  wurde nach dem oben mitgetheilten Versuche = 39,02 gefunden unter Anwendung des Millimeters als Längeneinheit, derselbe ist = 0,3902 für Centimeter. Aus 0,3902 = 0,324  $k$  folgt der Diffusionscoefficient für Chlornatrium und Wasser  $k = 1,204$  bei einer Temperatur von 24°.

Wenn statt des festen Krystalles ein Gemisch von ungelöstem und gelöstem Salz zu einem solchen Versuch genommen wird, so ist die Berechnung desselben mit der eben geführten im wesentlichen gleich. Der Unterschied liegt nur in den Werthen, welche die Grössen  $n_1 u_1$  und  $n_2 u_2$  an der Trennungsebene des Breies und der Lösung besitzen. Rückt diese Ebene um  $dh$  weiter, so werden  $VNd h$  Salzmoecüle gelöst, wenn  $V$  denjenigen Theil der Volumeneinheit bedeutet, welcher im Brei von dem ungelösten Salze ausgefüllt wird. Von diesen Moecülen bleiben  $VN_1 dh$  in  $dh$  zurück, es ist also:

$$n_1 u_1 = -V(N - N_1) \frac{dh}{dt}.$$

Die Zahl der gleichzeitig in  $dh$  eintretenden Wassermoecüle ist  $VN_2 dh$ , also:

$$n_2 u_2 = VN_2 \frac{dh}{dt}.$$

Diese zwei Gleichungen treten an die Stelle der Gleichungen (34) und (35). Demnach erhält man:

$$n_1 u_1 v_1 + n_2 u_2 v_2 = -V(Nv_1 - 1) \frac{dh}{dt}$$

an Stelle der Gl. (36). Die Gleichungen (37) und (38) enthalten dann statt des Factors  $Nv_1 - 1$  im letzten Gliede den Factor  $V(Nv_1 - 1)$  und die Gl. (39) verwandelt sich in:

$$h \frac{dn_1}{dx} = VN(1 - N_1 v_1) \frac{dh}{dt}.$$

Die Bestimmungsgleichung für  $\alpha$  folgt aus der Gl. (41), wenn man  $\beta$  durch  $V(Nv_1 - 1)$  und auf der zweiten Seite des Gleichheitszeichens im Nenner  $N$  durch  $VN$  ersetzt.

Wie bei dem Probleme der Verdampfung kann auch bei dem der Auflösung die Bedingung für  $x=0$  statt durch  $n_1=0$  allgemeiner durch  $n_1=N_0$  vorgeschrieben sein. Man kann ein Salzprisma statt in Wasser in einer Lösung desselben Salzes, die aber nicht gesättigt ist, auflösen. Die Auflösung geht dann nach demselben Gesetze, aber langsamer vor sich. Die Gleichung zur Bestimmung von  $\alpha$  unterscheidet sich von der Gl. (41) dadurch, dass im Zähler auf der rechten Seite des Gleichheitszeichens  $N_1 - N_0$  an die Stelle von  $N_1$  tritt.  $N_0$  bedeutet die Zahl der Salz molecule in der Volumeneinheit der Lösung, in welcher die Auflösung stattfindet. Durch solche Versuche kann die Frage, ob die Concentration der Lösungen einen Einfluss auf die Grösse des Diffusionscoefficienten hat, beantwortet werden.

Durch ein Integral derselben Art, wie das in der Formel (40), kann man noch eine andere Aufgabe lösen, welche sich auf die Auflösung eines Salzprismas in einer begrenzten Wassermenge bezieht. Es sei am Boden eines sehr langen Hohlprismas ein Salzprisma vorhanden. Zur Zeit  $t=0$  werde der Raum über diesem mit Wasser gefüllt; mit diesem Zeitpunkte beginnt die Diffusion des Salzes in das darüber befindliche Wasser. Legt man in die ursprüngliche Oberfläche des Salzprismas den Anfangspunkt der Abscissen und zählt diese positiv gegen das feste Salz hin, so hat man an Stelle der vorhin für  $x=0$  gegebenen Bedingung eine solche für  $t=0$ , welche lautet, dass  $n_1$  für  $t=0$  und alle negativen Abscissen  $=0$  sei. Für  $x=h$  bleibt die Bedingung  $n_1=N_1$ , wenn  $h$



wieder für die Zeit  $t$  die Tiefe angibt, in welcher sich die Oberfläche des Salzprismas unter der ursprünglichen Lage derselben befindet. Für diese Oberfläche besteht dann weiter noch die Gl. (39). Diese Aufgabe hat eine einfache Lösung der bezeichneten Art in dem Falle, dass die über das Salzprisma gebrachte Wassersäule unendlich lang ist. Die Lösung kann aber auch dann, wenn diese Länge einen endlichen Werth hat, als gültig angenommen werden, jedoch für eine beschränkte Zeit, so lange nämlich, als die bis zur Oberfläche des Wassers diffundirte Salzmenge als verschwindend klein angesehen werden darf. Unter dieser Beschränkung genügt man der Differentialgleichung (38) und der Bedingung für  $t = 0$  durch die Formeln:

$$(42) \quad n_1 = A \int_{-\infty}^{\frac{x}{2\sqrt{k}t}} e^{-x^2 - 2\alpha\beta z} dz,$$

$$h = 2\alpha\sqrt{k}t, \quad \beta = Nv_1 - 1.$$

Um auch die Bedingung für  $x = 0$  zu erfüllen hat man:

$$(43) \quad N_1 = A \int_{-\infty}^0 e^{-x^2 - 2\alpha\beta z} dz$$

zu setzen. Endlich gibt die für  $x = h$  bestehende Gl. (39) in Verbindung mit der vorstehenden zur Bestimmung von  $\alpha$  die Gleichung:

$$(44) \quad \alpha e^{\alpha^2 + 2\alpha^2\beta} \int_{-\infty}^{\alpha} e^{-x^2 - 2\alpha\beta z} dz = \frac{N_1}{2N(1 - N_1v_1)}.$$

Diese gibt für  $\alpha$  einen viel kleineren Werth als die Gl. (41). Es geht also in diesem Falle auch die Auflösung des Salzes viel langsamer vor sich.

Die Bestimmungsgleichung (44) für  $\alpha$  lässt sich übrigens statt aus (39) auch aus der Gleichung:

$$\int_{-\infty}^h n_1 dx = Nh$$

ableiten, welche besagt, dass die zur Zeit  $t$  im Wasser vorhandene Salzmenge derjenigen gleich ist, welche im Salzprisma von der Höhe  $h$  enthalten war.

VI. *Bestimmung des mechanischen Aequivalentes  
der Wärme aus der Wärmeausstrahlung;  
von J. Sahlka.*

(Hierzu Taf. VI Fig. 1–2.)

Auf Anregung des Hrn. Prof. Dr. Puluj bestimmte ich mit seinem Apparate<sup>1)</sup> das mechanische Aequivalent der Wärme in der Weise, dass bei den Versuchen die durch Reibung erzeugte Wärme gleich war der durch Ausstrahlung an die Luft abgegebenen, sodass sich die Temperatur des Calorimeters nicht änderte. Die für diesen Fall gültige Formel ist an derselben Stelle (p. 442) bereits aufgestellt. Die gegenwärtige Form des Apparates weicht von der im Jahre 1878 in der Pariser Ausstellung ausgestellten, und in Pfaundler's Lehrbuch der Physik und Meteorologie veröffentlichten Construction ab und ist durch die zwei Zeichnungen auf Taf. VI veranschaulicht, von denen Fig. 1 eine Gesamtansicht des Apparates, Fig. 2 das Calorimeter in  $\frac{1}{2}$  der natürlichen Grösse im Durchschnitt vorstellt. Da viele Physiker beim Experimentiren mit dem älteren Apparate<sup>2)</sup> mit Schwierigkeiten zu kämpfen hatten, mögen zunächst die Einzelheiten des neuen Apparates und seine Justirung besprochen werden.

Beschreibung des Apparates.

Mit Hülfe eines Schwungrades und einer Schnur wird eine verticale Axe, deren Lager  $L_1$   $L_2$  sind, in Rotation versetzt. Zur Bestimmung der Tourenzahl dient ein Tourenzähler  $T$  (von Schaffer und Buddenberg in Magdeburg), welcher auf einer Gleitfläche  $G$  verschoben und durch eine Schraube  $N$  festgeklemmt werden kann. Die Gleitfläche hat zwei Hälften, welche von den Enden einer Gabel gebildet werden, welche die Rotationsaxe umfasst. Auf der Axe des Tourenzählers

1) Puluj, Pogg. Ann. 157. p. 437. 1876.

2) Puluj, Sitzungsber. der. k. Acad. der Wiss. in Wien. 71. 1875.

ist ein conisches Zahnrad befestigt, welches in ein gleich grosses an der verticalen Rotationsaxe befestigtes eingreift. Die letztere erweitert sich zu einer Büchse *B*, welche ein Klemmfutter *F* aus Hartgummi enthält. Dieses ist mit dem äusseren eisernen Kegel *K*<sub>2</sub> mit einer Schraube *R* verschraubt. Dieselbe ist vom Kegel durch einen Beinring isolirt und mit einer Glimmerplatte *m* bedeckt, sodass sie vor Wärmeaufnahme und Abgabe geschützt ist. Die Schraube *R* ist mit einer Gegenmutter versehen und sitzt mit ihrem Ende in einer Vertiefung der Metallbüchse; sie dient als Stützpunkt zum Centriren der Rotationsaxe des Kegels. Das Centriren geschieht mittels dreier um 120° voneinander entfernten Schrauben *S*. Der innere eiserne Kegel *K*<sub>1</sub> reicht nicht bis an den Boden und ragt ein wenig über den äusseren Kegel empor. In den inneren eisernen Kegel ist ein Deckel mit Hals eingeschraubt. Derselbe trägt einen Hartgummiring *C* und einen Hebel *H* aus Holz, an dessen Ende ein Faden befestigt ist, der über eine Rolle gelegt ist. An dem Faden hängt ein Schälchen, in welches Gewichte eingelegt werden, die bei der Rotation des äusseren Kegels die Reibung zwischen den Kegelwänden zu überwinden haben. Die ganze Vorrichtung wirkt daher wie ein Prony'scher Zaum. Der innere Kegel ist mit Quecksilber angefüllt; in dasselbe taucht ein in Fünftelgrade getheiltes Thermometer, welches an einem Stative aufgehängt ist. Das Ende des durch ein Metallgewicht *Q* äquilibrirten Hebels spielt über einem Kreisbogen ein, sodass man direct den Winkel ablesen kann, welchen der Hebel mit seiner Mittellage bildet, in welcher er mit dem gespannten Faden einen rechten Winkel einschliesst. Zwei an dem Kreisbogen angebrachte Stifte verhindern, dass der Hebel sich weiter als etwa 14° von der Mittellage entfernen kann. Durch den Deckel des inneren Kegels geht noch der Stiel eines Rührers *A*, welcher neben dem Calorimeter perspectivisch gezeichnet ist. Der Knopf des Rührers besteht ebenfalls aus Hartgummi. Auf die Büchse *B* kann noch ein Cylinder aufgesteckt, und der Zwischenraum zwischen demselben und dem Kegel mit Watte ausgefüllt werden. Bei den folgenden Versuchen wurde aber dieser Cylinder nicht benützt. Durch die be-

schriebene Anordnung ist das Calorimeter vor Wärmeabgabe an die anderen Theile des Apparates geschützt.

#### Justirung des Apparates.

Vor dem Gebrauche des Apparates sind die Reibungsflächen der eisernen Kegel mit feinem Schmirgel und Oel in der Weise abzuschleifen, dass der innere Kegel während der Drehung des äusseren festgehalten und öfters gehoben und eingedrückt wird. Hierauf sind die Reibungsflächen mit Alkohol sorgfältig zu reinigen, damit alles etwa anhaftende Fett oder Schmutz entfernt werde, und schliesslich ein wenig mit Graphitpulver einzustäuben, da man dadurch eine sehr gleichmässige Reibung erzielt. Die Kegel sind gut zu centriren, sodass das Hebelende während der Rotation des äusseren Kegels nur sehr kleine Schwankungen in verticaler Richtung macht. Dies wird in der Weise erreicht, dass man den äusseren Kegel sehr langsam dreht und das freie Ende des Hebels beobachtet, ob es sich hebt oder senkt. Bei der Hebung des Hebels über die horizontale Lage sind die dem Hebelende näheren Justirschrauben anzuziehen, die entfernteren zu lockern, beim Senken des Hebels ist das Verfahren das entgegengesetzte.

#### Versuche.

Es wurde zunächst ermittelt, dass die Temperatur des Quecksilbers im Calorimeter bei fortgesetzter Rotation je nach der Grösse der Reibung um beiläufig  $36^{\circ}$  höher stiege als die Zimmertemperatur. Um diese Erwärmung nicht durch Arbeitsleistung zu erzeugen, wurde das Quecksilber aus dem inneren Kegel ausgeleert, bis ca.  $70^{\circ}$  C. erwärmt und wieder in den Kegel eingefüllt. Ein directes Erwärmen der Kegel erwies sich als ungeeignet, weil sich die Beschaffenheit der Oberfläche der Kegel durch Berührung mit der Flamme änderte und die Wärmeausstrahlung bei den einzelnen Versuchen dann veränderlich gewesen wäre. Der äussere Kegel wurde hierauf in Rotation versetzt und ein passendes Gewicht in die Schale eingelegt, welches sammt dem Gewichte der Schale die Reibung zwischen den Kegelwänden zu überwinden hatte. Es wurde so rasch gedreht, dass das Hebelende möglichst auf derselben Stelle des Kreisbogens ein-

spielte; man muss schneller drehen, wenn der Hebel mitgenommen wird, langsamer, wenn er durch die Gewichte zurückgezogen wird. Sobald das in das Calorimeter beständig eingetauchte Thermometer eine constante Temperatur anzeigte, wurde der Tourenzähler eingeschaltet. Nach einer Minute wurde der Stand des Thermometers beobachtet und der Tourenzähler ausgeschaltet. Hatte sich in dieser Zeit die Temperatur des Calorimeters geändert, so wurde der Versuch nicht verwertet; blieb sie aber constant, so war die ausgestrahlte Wärme gleich der durch Arbeit erzeugten. Die Rotation wurde immer fortgesetzt und eine neue Ablesung gemacht, wenn sich die Temperatur des Calorimeters nicht änderte. Während einer länger dauernden Versuchsreihe vergrössert sich allmählich die Reibung, sodass man successive mehr Gewichte in die Schale einlegen muss. Die später angeführten 14 Versuche gelangen in einer Versuchsreihe. Bei jedem gelungenen Versuche wurde notirt: Temperatur  $\vartheta$  des Calorimeters, welche wegen des herausragenden Fadens corrigirt wurde, Zimmertemperatur  $\alpha$ , Tourenzahl  $n$  pro Minute, mittlerer Werth des Winkels  $q$ , welchen der Hebel mit der Ruhelage einschloss und die Belastung  $P$ , welche die Reibung überwand.

Bezeichnet man mit  $n_1$  die Tourenzahl pro Secunde, mit  $l$  die Länge des Hebels  $H$ , mit  $J$  das mechanische Aequivalent der Wärme, so ist bekanntlich die in einer Secunde durch Arbeit erzeugte Wärmemenge:

$$n_1 \cdot 2\pi l \cdot P \cos q \cdot \frac{1}{J}$$

Bedeutet  $R$  die Geschwindigkeit der Abkühlung des Calorimeters in einer Secunde bei  $1^\circ$  C. Temperaturdifferenz zwischen dem Calorimeter und der Luft,  $c$  den Wasserwerth des Calorimeters, so ist die in einer Secunde an die Luft abgegebene Wärmemenge:

$$R \cdot c \cdot (\vartheta - \alpha).$$

Da die beiden Ausdrücke gleich gross sind, so folgt:

$$(1) \quad J = \frac{n_1 \cdot 2\pi l P \cos q}{R c (\vartheta - \alpha)} = \frac{2\pi l \cdot n P \cos q}{60 c \cdot R (\vartheta - \alpha)}$$

Der Coëfficient  $R$  wurde bestimmt, indem die Temperaturabnahme  $d\vartheta$  des Calorimeters in der Zeit  $dt$  beobachtet

wurde, während der Hebel entfernt war, also keine Wärme durch Reibung erzeugt wurde. Für die vom Calorimeter abgegebene Wärme hat man zwei Ausdrücke:  $c \cdot d\vartheta$  und  $R(\vartheta - \alpha) \cdot c \cdot dt$ , welche gleich sein müssen; daher folgt:

$$(2) \quad R = \frac{d\vartheta}{(\vartheta - \alpha) \cdot dt}.$$

1. Bestimmung des Coëfficienten  $R$ . Der Werth des  $R$  ist von der Beschaffenheit der Oberfläche des Calorimeters abhängig und nimmt mit der Temperaturdifferenz  $(\vartheta - \alpha)$  und mit der Tourenzahl zu, was auch selbstverständlich ist. Bei den im Folgenden angeführten 14 Versuchen, welche zur Bestimmung des Wärmeäquivalentes dienten, schwankte  $(\vartheta - \alpha)$  innerhalb der Grenzen  $36,71^\circ$  und  $37,42^\circ$ , die Tourenzahl  $n$  innerhalb der Grenzen 307 und 395. Es wurde daher unmittelbar nach dieser Versuchsreihe der Hebel abgeschraubt, damit die Kegelwände sich bei der Rotation nicht rieben, und die Werthe des  $R$  bei zwei Tourenzahlen bestimmt, welche ausserhalb der obigen Grenzen lagen. Das Quecksilber wurde dabei in der angegebenen Weise vorgewärmt. Es wurden nur die Werthe von  $R$  gerechnet, welche den Temperaturdifferenzen  $\vartheta - \alpha = 34^\circ$  und  $38^\circ$  entsprachen. Eine constante Rotationsgeschwindigkeit wurde dadurch erzielt, dass die Drehung des Schwungrades nach den Schwingungen eines Fadenpendels regulirt wurde. Um den Einfluss der Ablesungsfehler möglichst zu vermeiden, wurden die Versuche bei jeder der beiden Tourenzahlen fünf Mal wiederholt und überdies bei der Berechnung der Werte  $R$  so vorgegangen wie in folgendem Falle. Die Temperatur  $\vartheta$  wurde während der Abkühlung nach jeder Minute abgelesen und wegen des herausragenden Fadens corrigirt, dessen Temperatur im Mittel um  $1,2^\circ$  höher war als die in grösserer Entfernung gemessene Zimmertemperatur  $\alpha$ . Bei der Tourenzahl  $n = 451,5$  und der Zimmertemperatur  $\alpha = 22,1^\circ \text{C}$ . wurde beobachtet:

0 Minuten	$\vartheta = 67,2 + 0,58 = 67,78$	4 Minuten	$\vartheta = 54,6 + 0,35 = 54,95$
1    "	$\vartheta = 63,6 + 0,51 = 64,11$	5    "	$\vartheta = 52,2 + 0,31 = 52,51$
2    "	$\vartheta = 60,3 + 0,44 = 60,74$	6    "	$\vartheta = 49,9 + 0,28 = 50,18$
3    "	$\vartheta = 57,3 + 0,39 = 57,69$		

Dem Werthe  $\vartheta - \alpha = 38^\circ$  entspricht  $\vartheta = 60,1^\circ$ . Um das zugehörige  $R$  zu finden, wurde die der Temperatur  $60,1$  zunächst liegende  $60,74$  gesucht und ein Intervall von je zwei Minuten vor und nach dem Eintritte dieser Temperatur benutzt. Für das erstere ist:

$$dt = 120 \text{ Sec.}, \quad d\vartheta = 67,78 - 60,74 = 7,04,$$

$$\vartheta = \frac{67,78 + 60,74}{2} = 64,26, \quad \vartheta - \alpha = 42,16.$$

Man findet nach Formel (2):  $R_1 = 0,0013915$ .

Für das zweite Intervall ist:

$$dt = 120, \quad d\vartheta = 60,74 - 54,95 = 5,79,$$

$$\vartheta = \frac{60,74 + 54,95}{2} = 57,845, \quad \vartheta - \alpha = 35,745.$$

Man findet  $R_2 = 0,0013498$ .

Der Mittelwerth von  $R_1$  und  $R_2$  wurde als das der Temperatur  $60,74$  entsprechende  $R$  angesehen. Durch Interpolation wurde der Werth von  $R$  erhalten, welcher dem  $\vartheta = 60,1$  oder  $\vartheta - \alpha = 38^\circ$  entspricht:  $R = 0,0013661$ . Analog wurde der Werth  $R$  berechnet, welcher der Temperaturdifferenz  $\vartheta - \alpha = 34^\circ$  entspricht:  $R = 0,0013363$ . Aus den angestellten 10 Versuchen ergaben sich folgende Werthe:

$n$	$\vartheta - \alpha = 38^\circ$	$\vartheta - \alpha = 34^\circ$
295,8	$R = 0,0011816$	$R = 0,0011701$
292,3	0,0012059	0,0011663
291,3	0,0011915	0,0011714
293,2	0,0011808	0,0011596
291,8	0,0011942	0,0011638
451,3	0,0013652	0,0013471
451,5	0,0013661	0,0013363
450,9	0,0013611	0,0013460
450,4	0,0013742	0,0013585
452,6	0,0013742	0,0013466

Aus den ersten und aus den letzten 5 wurde das Mittel genommen. Das Ergebniss bildet die Tabelle zur Berechnung der Werthe  $R$ :

$n$	$\vartheta - \alpha = 38^\circ$	$\vartheta - \alpha = 34^\circ$
292,9	$R = 0,0011908$	$R = 0,0011662$
451,3	$R = 0,0013682$	$R = 0,0013469$

2. Bestimmung des Wärmeäquivalents. Bei dem verwendeten Apparate war das Gewicht der eisernen Kegel sammt Deckel und Rührer 47,023 g, das Quecksilber im Calorimeter wog 290,43 g. Beim Thermometer wurde aus seinen Dimensionen das Gewicht des Quecksilbers im cylindrischen Gefäße 7,075 g und das des eingetauchten Glasröhrchens 1,042 g berechnet. Es ist daher der Wasserwerth

der Eisenkegel	47,023 . 0,1184	= 5,5675 g Cal.
des Quecksilbers	290,43 . 0,03332	= 9,6771 " "
des Thermometers	1,042 . 0,19768	= 0,2060 " "
	7,075 . 0,03332	= 0,2357 " "

Der Gesamtwasserwerth des Calorimeters ist  $c = 0,0156863$  Calorien. Die Schale, welche zur Aufnahme der Gewichte diente, hatte ein Gewicht von 8,354 g, doch wurden durch die Reibung der Rolle 0,35 g compensirt. Dieser Betrag wurde in derselben Weise gefunden, wie in der citirten Abhandlung<sup>1)</sup> angegeben ist. Es waren nämlich bei den 14 Versuchen im Mittel 19,714 g in die Schale eingelegt, also die durchschnittliche Belastung  $P = 19,714 + 8,354 = 28,068$  g. Um die Correction wegen der Reibung der Rolle zu finden, wurde die Schnur vom Hebel abgelöst, über die Rolle gelegt und auf jeder Seite  $\sqrt{2P}/2 = 3,75$  g angehängt, wobei die Fadenstücke gleich lang waren. Ein Zulegegewicht von 0,35 g konnte gerade die Reibung der Rolle überwinden. Zu den in die Schale eingelegten Gewichten waren also stets 8,004 g zu addiren, um den richtigen Werth der Zugkraft  $P$  zu erhalten. Die Länge des Hebels war  $l = 0,3142$  m. In der folgenden Tabelle sind die Daten der 14 Versuche zur Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalents angegeben. Zu der in Zehntelgraden abgelesenen Temperatur  $\vartheta$  des Calorimeters ist in derselben Weise wie früher die Correction wegen des herausragenden Fadens hinzugefügt. Die Temperatur des Fadens wurde stets um  $1,2^{\circ}$  höher angenommen als die Zimmertemperatur. Die Werthe von  $R$  sind nach der früheren Tabelle durch Interpolation, die Werthe des Aequivalents  $J$  nach Formel (1) berechnet.

1) Puluj, Pogg. Ann. 157. p. 438. 1876.



Nr.	n	P	$\varphi^0$	$\vartheta$	$\alpha$	$\vartheta - \alpha$	R	J
1	395	17 + 8,004	11	57,8 + 0,41	21,5	36,71	0,001 299 0	426,47
2	368	18 + 8,004	10	58,0 + 0,41	21,5	36,91	0,001 268 6	422,18
3	374	18 + 8,004	6	58,2 + 0,41	21,5	37,11	0,001 276 5	428,31
4	371	18 + 8,004	2	58,3 + 0,41	21,5	37,21	0,001 273 7	426,72
5	357	18,5 + 8,004	3	58,4 + 0,42	21,5	37,32	0,001 258 6	421,96
6	341	20 + 8,004	8,5	58,2 + 0,41	21,5	37,11	0,001 239 4	430,72
7	341	20 + 8,004	7	58,4 + 0,42	21,5	37,32	0,001 240 7	429,37
8	337	20 + 8,004	6	58,4 + 0,42	21,5	37,32	0,001 236 2	426,73
9	339	20,5 + 8,004	9	58,5 + 0,42	21,5	37,42	0,001 239 0	431,79
10	320	21 + 8,004	10	58,2 + 0,41	21,5	37,11	0,001 215 8	424,94
11	315	21 + 8,004	7,5	58,2 + 0,41	21,5	37,11	0,001 210 2	423,07
12	317	21 + 8,004	4 5	58,2 + 0,41	21,5	37,11	0,001 212 4	427,34
13	307	21,5 + 8,004	7,5	58,2 + 0,41	21,5	37,11	0,001 201 2	422,58
14	310	21,5 + 8,004	7,5	58,2 + 0,41	21,5	37,11	0,001 204 6	425,49

Als Mittel ergibt sich aus den 14 Versuchen  $J = 426,262 \text{ mkg}$ ;  
der mittlere Fehler bei den einzelnen Versuchen ist  $\pm 2,479$ .

Prag, den 6. Sept. 1890.

VII. *Ueber die geradlinige Ausbreitung des Schalles;*  
*von S. Kalischer.*

Dass das Licht sich in geraden Linien ausbreitet, lehrt uns die alltägliche Erfahrung. Einen leuchtenden Punkt sehen wir bei ungestörter Ausbreitung seines Lichtes nicht, wenn sich zwischen ihm und unserem Auge nicht eine gerade Linie ziehen lässt. Das Licht guckt nicht um die Ecke, ist der vulgäre Ausdruck für diese Thatsache. Anders der Schall; man hört den Schall um die Ecke. Nichtsdestoweniger erschliessen wir aus den Reflexionserscheinungen mit Sicherheit, dass der Schall sich in geraden Linien ausbreitet. Einen allgemeinen unmittelbaren Beweis durch das Ohr, wie wir ihn beim Lichte durch das Auge haben, gibt es nicht. Im Gegentheil sind wir oft nicht im Stande zu beurtheilen, aus welcher Richtung ein Schall kommt. Indess liefern doch einen mehr directen Beweis für die geradlinige Ausbreitung des Schalles sehr schwache Schallquellen, die man nur dann hört, wenn das Ohr in bestimmter Richtung gegen sie gehalten wird. Eine kleine Damenuhr z. B. kann man ganz nahe vor das Gesicht halten, ohne ihr Ticken zu hören, während man es noch in einer Entfernung von mehr als einem Meter hört, wenn man das Ohr in gerader Richtung gegen die Uhr hält. Neuerdings ist mir jedoch bei meinen Untersuchungen *über das Tönen des Telephons etc.*<sup>1)</sup> noch eine andere Art von Schallquellen aufgestossen, wobei die geradlinige Ausbreitung sich in noch viel auffälligerer Weise zeigt und weniger auf der Schwäche der Schallquelle als auf der Höhe ihrer Töne zu beruhen scheint. Es ist dies ein Eisen-drahtbündel in einer von einem intermittirenden Strom durchlaufenen Spirale. Ein solches Bündel gibt klirrende Töne, welche bei geeigneter Stellung des Ohres ziemlich kräftig erscheinen, in diesem Falle bei meinen Versuchen noch in einer Entfernung von 3 m gehört werden, und deren Wahrnehmbar-

1) Kalischer, Wied. Ann. 41. p. 484. 1890.

keit in ruhiger Umgebung vermuthlich noch weiter reicht. Die Bedingung hierfür scheint die zu sein, dass von einem Punkte des aus der Spirale hervorragenden Drahtbündels ein geradliniges Schallstrahlenbündel nach dem Inneren des Ohres gezogen werden könne. Ist dies nicht der Fall, so hört man nichts. So kann man sich mit dem Gesichte ganz dicht über die Spirale beugen, ohne einen Ton zu vernehmen, wenn man nicht das Ohr dem Drahtbündel zuneigt.

Die geradlinige Ausbreitung des Schalles von dieser Quelle aus lässt sich in schlagender Weise folgendermaassen verfolgen.

Die Spirale mit ihrem Drahtkern liege auf einem Tisch von gewöhnlicher Höhe, jedoch um nicht durch die Resonanz desselben gestört zu werden, nicht unmittelbar darauf, sondern etwa durch Korkstücke von ihm isolirt. Nun stelle man sich, das Ohr dem Drahtbündel zugewandt, in einer gewissen Entfernung dem einen Ende desselben gegenüber auf, in welcher man das Klirren vollkommen scharf hört. Dreht man nun den Kopf auch nur ein wenig nach rechts oder links, so verschwindet der Ton vollkommen. *Der Uebergang vom deutlichen Hören zum Verschwinden des Tones erfolgt nahezu plötzlich.*

Infolge der Bedingung, von welcher die Wahrnehmung dieser Töne überhaupt abhängt, vernimmt man sie bei aufrechter Körperhaltung, das Ohr immer der Schallquelle zugewandt, in einer gewissen Entfernung am deutlichsten. Dies war z. B. bei meinen Versuchen in ca. 1,5 m Entfernung von derselben der Fall. Nähert man sich nun, ohne die Haltung des Kopfes irgend zu ändern, dem Drahtbündel, so werden die Töne schwächer, und in einer Entfernung von ca. 0,5 m bis zur grössten Nähe hört man nichts mehr. Man hat somit die *paradoxe Erscheinung, dass die Intensität des Schalles mit der Annäherung an die Quelle desselben, bei unveränderter Haltung des Ohres, schwächer wird und bis zu Null abnimmt.* Ähnliche Beobachtungen kann man auch mit anderen, schwachen Schallquellen, beispielsweise mit Taschenuhren, wenn auch nicht in so scharf ausgesprochener Weise machen.

Entfernt man sich von dem Orte des deutlichen Hörens

weiter von dem Drahtbündel, so verschwinden die Töne ebenfalls, um jedoch sofort wieder zu erscheinen, wenn man sich höher stellt. So konnte ich, auf einem Stuhle stehend, das Klirren des Drahtbündels noch in einer Entfernung von 3 m und darüber hören, während bei niedrigerer Höhenlage des Ohres, aufrecht auf dem Boden stehend, die äusserste Grenze, bis zu welcher ich es wahrnahm, etwa 1,75 m war.

Diese Beobachtungen habe ich nicht bloss an mir, sondern auch an anderen Personen gemacht, und somit ist jede Subjectivität ausgeschlossen.

Das eigenthümliche Verhalten dieser Schallquelle dürfte, wie bemerkt, auf der Höhe der Töne, welche sie entsendet, beruhen. Das Tönen des Drahtbündels hört sich wie das Zirpen der Grillen an, und von diesen hohen Tönen heisst es wohl, dass sie vorwiegend in gerader Linie von ihrem Ursprung vernommen werden.

Ich möchte noch, namentlich für diejenigen, welche die Versuche wiederholen wollen, bemerken, dass ich diese Erscheinung nur mit dem linken Ohr verfolgen kann. Mit dem rechten höre ich das „Zirpen“ des Drahtbündels in einiger Entfernung von demselben überhaupt nicht, während zwei andere Personen angaben, dasselbe mit dem rechten Ohre ebenso gut zu hören, wie mit dem linken.

Berlin, im September 1890.

**VIII. Ueber die Reflexion und Brechung  
ebener Schallwellen an der Grenze zweier isotroper  
mit innerer Reibung behafteter Medien;  
von P. Drude.**

Die Differentialgleichungen für die elastischen Ver-  
rückungen  $u, v, w$  eines Mediums, dessen Dichtigkeit  $\rho$  ist,  
lauten:

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} -\rho u'' = \frac{\partial (X_x + A_x)}{\partial x} + \frac{\partial (X_y + A_y)}{\partial y} + \frac{\partial (X_z + A_z)}{\partial z}, \\ -\rho v'' = \frac{\partial (Y_x + B_x)}{\partial x} + \frac{\partial (Y_y + B_y)}{\partial y} + \frac{\partial (Y_z + B_z)}{\partial z}, \\ -\rho w'' = \frac{\partial (Z_x + C_x)}{\partial x} + \frac{\partial (Z_y + C_y)}{\partial y} + \frac{\partial (Z_z + C_z)}{\partial z}, \end{array} \right.$$

$u''$  ist gesetzt für  $\partial^2 u / \partial t^2$ ,  $t$  bedeutet die Zeit. Die  
 $X_x$  etc. sind in bekannter Bezeichnungsweise die elastischen  
Druckkräfte, die  $A_x$  etc. die infolge der inneren Reibung  
hervorgerufenen Kräfte.

Für ein isotropes Medium ist zu setzen:

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{lll} -X_x = ax_x + b\vartheta, & -Y_y = ay_y + b\vartheta, & -Z_z = az_z + b\vartheta, \\ -Y_z = \frac{1}{2}ay_z, & -Z_x = \frac{1}{2}az_x, & -X_y = \frac{1}{2}ax_y, \\ -A_x = a'x'_x + b'\vartheta', & -B_y = a'y'_y + b'\vartheta', & -C_z = a'z'_z + b'\vartheta', \\ -B_z = \frac{1}{2}a'y_z, & -C_x = \frac{1}{2}a'z'_x, & -A_y = \frac{1}{2}a'x'_y. \end{array} \right.$$

Hierin sind  $x_x$  etc. die Kirchhoff'schen Abkürzungen  
für  $\partial u / \partial x$  etc.; es ist  $\vartheta = x_x + y_y + z_z$  gesetzt, schliesslich  
 $x'_x = \partial^2 u / \partial x \partial t$ , etc.

Für die Gültigkeit der Gleichungen (1) ist nothwendig  
vorauszusetzen, dass  $u, v, w$  klein sind, sodass die durch die  
Verrückungen hervorgerufene Veränderung der Dichtigkeit  $\rho$   
gegen die Dichtigkeit selbst zu vernachlässigen ist.

$a$  und  $b$  sind zwei für das Medium charakteristische  
Elasticitätscoefficienten. Jedoch sind dieselben nicht iden-  
tisch mit den aus statischen Zuständen abgeleiteten, vielmehr  
haben  $a$  und  $b$  bei schnellen Schwingungen die Werthe der

adiabatischen Elasticitätscoefficienten. Ebenso bedeuten  $a'$  und  $b'$  dann die adiabatischen Reibungscoefficienten. Ob diese sich bedeutend von den statischen unterscheiden, bedarf noch der näheren Untersuchung.

Haben wir es mit zwei verschiedenen Medien 1 und 2 zu thun, so mögen die zugehörigen Grössen durch die Indices 1 und 2 bezeichnet werden. Stossen die beiden Medien in einer Ebene, deren Normale  $n$  sei, aneinander, so sind als Grenzbedingungen einzuführen: 1) dass die auf die Grenzfläche wirkenden Druckkräfte zu beiden Seiten derselben gleich sind, 2) dass die Verschiebungen normal zur Grenzfläche zu beiden Seiten derselben gleich sind. Betreffs der Verschiebungen parallel der Grenze braucht nicht immer Gleichheit stattzufinden, es wird dies aber stets der Fall sein, falls die äussere Reibung von 1 an 2 gross ist gegen die innere Reibung in 1 und 2. Wir wollen letztere Voraussetzung machen. Dann lauten die Grenzbedingungen:

$$(3) \quad \begin{cases} u_1 = u_2, & v_1 = v_2, & w_1 = w_2, \\ (X_n + A_n)_1 = (X_n + A_n)_2, & (Y_n + B_n)_1 = (Y_n + B_n)_2, \\ (Z_n + C_n)_1 = (Z_n + C_n)_2. \end{cases}$$

Zur Integration der Hauptgleichungen (1) setzen wir:

$$(4) \quad \begin{cases} u = R \left\{ M e^{\frac{i}{T} [t - (\mu x + \nu y + \pi z)]} \right\}, \\ v = R \left\{ N e^{\frac{i}{T} [t - (\mu x + \nu y + \pi z)]} \right\}, \\ w = R \left\{ \Pi e^{\frac{i}{T} [t - (\mu x + \nu y + \pi z)]} \right\}. \end{cases}$$

worin bedeutet:

$$\begin{aligned} M &= M + iM', & N &= N + iN', & \Pi &= P + iP', \\ \mu &= m - im', & \nu &= n - in', & \pi &= p - ip', \\ \frac{1}{T} &= \frac{2\pi}{T}, & i^2 &= -1. \end{aligned}$$

$M, M', N, N', P, P', m, m', n, n', p, p', T$  bezeichnen reelle Grössen,  $T$  bedeutet die Schwingungsdauer der Welle,  $R$  bedeutet, dass der reelle Theil der hinter  $R$  stehenden Grösse genommen werden soll.

Da die Gleichungen (1), (2) und (3) linear sind, so kann man, falls  $u, v, w$  die Summe je zweier Grössen sind, für

$u, v, w$  ebenso die einzelnen Summanden setzen. Anstatt daher nach den Gleichungen (4)  $u, v, w$  gleich der Summe zweier conjugirter complexer Grössen zu setzen, kann man  $u, v, w$  den complexen Grössen selber gleich setzen und am Schlusse der Rechnung wieder zu reellen Werthen übergehen. Wenn man nun setzt:

$$(4') \quad u = M e^{\frac{i}{r} [t - (\mu x + \nu y + \pi z)]}, \quad \text{etc.},$$

so bemerkt man, dass ist:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{i}{r} u, \quad \frac{\partial v}{\partial t} = \frac{i}{r} v, \quad \frac{\partial w}{\partial t} = \frac{i}{r} w.$$

Die Gleichungen (1), (2), (3) geben daher dasselbe Resultat, als wenn man alle von der Reibung herrührenden Terme fortlässt, dafür aber an Stelle der (reellen) Elasticitätscoefficienten  $a$  und  $b$  folgende complexe Grössen setzt:

$$(5) \quad a = a + \frac{i}{r} a', \quad \beta = b + \frac{i}{r} b'.$$

Führt man unter diesen Festsetzungen die Werthe für die Druckkräfte aus den Gleichungen (2) in die Gleichungen (1) ein, so werden letztere:

$$(6) \quad \left\{ \begin{aligned} \rho u'' &= \frac{1}{2} \alpha \Delta u + \left( \frac{1}{2} \alpha + \beta \right) \frac{\partial \vartheta}{\partial x}, & \rho v'' &= \frac{1}{2} \alpha \Delta v + \left( \frac{1}{2} \alpha + \beta \right) \frac{\partial \vartheta}{\partial y}, \\ \rho w'' &= \frac{1}{2} \alpha \Delta w + \left( \frac{1}{2} \alpha + \beta \right) \frac{\partial \vartheta}{\partial z}. \end{aligned} \right.$$

Hierin ist gesetzt:

$$\Delta u = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}, \quad \text{etc.}$$

Setzt man die Werthe von (4') in (6) ein, so erhält man:

$$(7) \quad \left\{ \begin{aligned} \rho M &= \frac{1}{2} \alpha M (\mu^2 + \nu^2 + \pi^2) + \left( \frac{1}{2} \alpha + \beta \right) \mu (M\mu + N\nu + \Pi\pi), \\ \rho N &= \frac{1}{2} \alpha N (\mu^2 + \nu^2 + \pi^2) + \left( \frac{1}{2} \alpha + \beta \right) \nu (M\mu + N\nu + \Pi\pi), \\ \rho \Pi &= \frac{1}{2} \alpha \Pi (\mu^2 + \nu^2 + \pi^2) + \left( \frac{1}{2} \alpha + \beta \right) \pi (M\mu + N\nu + \Pi\pi). \end{aligned} \right.$$

Durch Multiplication dieser drei Gleichungen mit den resp. Factoren  $\mu, \nu, \pi$  und Addition folgt:

$$\rho (M\mu + N\nu + \Pi\pi) = (\alpha + \beta) (\mu^2 + \nu^2 + \pi^2) (M\mu + N\nu + \Pi\pi).$$

Hieraus folgt, falls  $M\mu + N\nu + \Pi\pi \neq 0$  ist:

$$(8) \quad \mu^2 + \nu^2 + \pi^2 = \frac{\rho}{\alpha + \beta},$$

und aus (7) direct:

$$(8') \quad \frac{M}{\mu} = \frac{N}{\nu} = \frac{\Pi}{\pi}.$$

Die Gleichungen (8) und (8') gelten also für die longitudinale Welle.

Besteht aber die Relation:

$$(9') \quad M\mu + N\nu + \Pi\pi = 0, \quad \text{so ist:}$$

$$(9) \quad \mu^2 + \nu^2 + \pi^2 = \frac{2\rho}{\alpha},$$

(9) und (9') gelten für die transversale Welle.

Ein besonders einfacher Fall ist der, dass die imaginären Bestandtheile von  $\mu$ ,  $\nu$ ,  $\pi$  ihren reellen Bestandtheilen proportional sind. Setzt man:

$$m = \frac{\mu_0}{\omega}, \quad n = \frac{\nu_0}{\omega}, \quad p = \frac{\pi_0}{\omega},$$

$$m' = \kappa \frac{\mu_0}{\omega}, \quad n' = \kappa \frac{\nu_0}{\omega}, \quad p' = \kappa \frac{\pi_0}{\omega},$$

$$\mu_0^2 + \nu_0^2 + \pi_0^2 = 1, \quad \rho = \mu_0 x + \nu_0 y + \pi_0 z,$$

so werden die Gleichungen (4):

$$u = e^{-\frac{\kappa \rho}{\omega}} \left\{ M \cos \frac{1}{\tau} \left( t - \frac{\rho}{\omega} \right) - M' \sin \frac{1}{\tau} \left( t - \frac{\rho}{\omega} \right) \right\},$$

$$v = e^{-\frac{\kappa \rho}{\omega}} \left\{ N \cos \frac{1}{\tau} \left( t - \frac{\rho}{\omega} \right) - N' \sin \frac{1}{\tau} \left( t - \frac{\rho}{\omega} \right) \right\},$$

$$w = e^{-\frac{\kappa \rho}{\omega}} \left\{ P \cos \frac{1}{\tau} \left( t - \frac{\rho}{\omega} \right) - P' \sin \frac{1}{\tau} \left( t - \frac{\rho}{\omega} \right) \right\}.$$

Diese Gleichungen stellen ebene Wellen dar, deren Fortpflanzungsgeschwindigkeit  $\omega$  ist, und deren Wellennormale die Richtungs cosinus  $\mu_0$ ,  $\nu_0$ ,  $\pi_0$  besitzt.  $\kappa$  möge als Dämpfungscoefficient bezeichnet werden.

Für die longitudinale Welle ist nach (8):

$$(9'') \quad \left( \frac{1 - i\kappa}{\omega} \right)^2 = \frac{\rho}{\alpha + \beta},$$

für die transversale Welle:

$$(9''') \quad \left( \frac{1 - i\kappa'}{\omega'} \right)^2 = \frac{2\rho}{\alpha}.$$

Man erkennt aus diesen Formeln durch Trennung des Reellen und Imaginären, dass bei kleiner Dämpfung die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in erster Näherung von der Dämpfung unabhängig ist.



Beschränkt man sich auf die erste Dimension in  $x$ , so entstehen aus (9'') und (9''') die Formeln:

Für die longitudinale Welle:

$$\omega^2 = \frac{a+b}{q}, \quad z = \frac{\pi(a'+b')}{Tq\omega^2} = \frac{\pi(a'+b')}{T(a+b)},$$

für die transversale Welle:

$$\omega'^2 = \frac{a}{2q}, \quad x' = \frac{\pi a'}{2Tq\omega'^2} = \frac{\pi a'}{Ta}.$$

Sind  $a'$  und  $b'$  von der Schwingungszahl ( $1/T$ ) unabhängig, wie es bei Gasen jedenfalls eintritt, so wächst also  $z$  und  $x'$  proportional der Schwingungszahl des Tones. Das Dämpfungsmaass der Wellen, welches durch  $x:\omega\tau$  geliefert wird, wächst dagegen proportional dem Quadrat der Schwingungszahl.

Wir kehren wieder zum allgemeinen Fall zurück.

Es möge die Normale  $u$  der Grenzfläche der beiden Medien 1 und 2 in die positive  $z$ -Axe fallen. Ferner möge die  $y$ -Axe senkrecht zur Einfallsebene der Wellen liegen. In den Gleichungen (4) ist dann  $v=0$  zu setzen. Die Grenzbedingungen (3) lauten dann:

$$(10) \quad \begin{cases} u_1 = u_2, & v_1 = v_2, & w_1 = w_2, \\ \alpha_1 \left( \frac{\partial u_1}{\partial z} + \frac{\partial w_1}{\partial x} \right) = \alpha_2 \left( \frac{\partial u_2}{\partial z} + \frac{\partial w_2}{\partial x} \right), & \alpha_1 \frac{\partial v_1}{\partial z} = \alpha_2 \frac{\partial v_2}{\partial z}, \\ \alpha_1 \frac{\partial w_1}{\partial z} + \beta_1 \left( \frac{\partial u_1}{\partial x} + \frac{\partial w_1}{\partial z} \right) = \alpha_2 \frac{\partial w_2}{\partial z} + \beta_2 \left( \frac{\partial u_2}{\partial x} + \frac{\partial w_2}{\partial z} \right). \end{cases}$$

Die Verrückung im Medium 1 ist die Superposition von vier Wellen, nämlich von zwei transversalen und zwei longitudinalen Wellen, von denen je eine einfällt und eine reflectirt wird.

Die Verrückung im Medium 2 besteht aus einer transversalen gebrochenen Welle und aus einer longitudinalen gebrochenen.

Die einfallende, reflectirte und gebrochene Welle mögen durch die Indices  $e$ ,  $r$ ,  $d$  charakterisirt sein, ferner sei die transversale Welle von der longitudinalen durch einen oberen\* unterschieden.

Die Gleichheit der Verrückungen zu beiden Seiten der Grenze erfordert, dass für alle Wellen die  $\tau$  und  $\mu$  gleich sind. Aus (8) und (9) folgt:

$$(11) \left\{ \begin{array}{l} \mu^2 + \pi_e^2 = \mu^2 + \pi_r^2 = \frac{q_1}{\alpha_1 + \beta_1}, \quad \mu^2 + \pi_d^2 = \frac{q_2}{\alpha_2 + \beta_2}, \\ \mu^2 + \pi_e'^2 = \mu^2 + \pi_r'^2 = \frac{q_1}{\alpha_1}, \quad \mu^2 + \pi_d'^2 = \frac{q_2}{\alpha_2}. \end{array} \right.$$

Aus (8') folgt ferner:

$$N_e = N_r = N_d = 0.$$

Nach den Grenzbedingungen (10) kann man die Schwingung senkrecht zur Einfallsebene gesondert behandeln von der Schwingung in der Einfallsebene. Senkrecht zur Einfallsebene rührt die Schwingung nur von den transversalen Wellen her. Da nach (11)  $\pi_e' = -\pi_r'$  ist, so folgt aus (10) sofort:

$$(12) \quad N_e' + N_r' = N_d', \quad \alpha_1 \pi_e' (N_e' - N_r') = \alpha_2 \pi_d' N_d'.$$

Diese zwei Formeln sind nur dann mit den ihnen in der Optik entsprechenden identisch, falls die Dichtigkeiten der beiden Medien 1 und 2 gleich sind.

Ich wende mich nun zu der Schwingung, welche in der Einfallsebene stattfindet. Es ist nach dem oben Erörterten zu setzen:

$$\begin{aligned} u_1 &= M_e e^{\frac{i}{\tau} [t - (\mu x + \pi_e z)]} + M_r e^{\frac{i}{\tau} [t - (\mu x + \pi_r z)]} \\ &\quad + M_e' e^{\frac{i}{\tau} [t - (\mu x + \pi_e' z)]} + M_r' e^{\frac{i}{\tau} [t - (\mu x + \pi_r' z)]}, \\ u_2 &= M_d e^{\frac{i}{\tau} [t - (\mu x + \pi_d z)]} + M_d' e^{\frac{i}{\tau} [t - (\mu x + \pi_d' z)]}, \end{aligned}$$

analog  $w_1$  und  $w_2$ .

Nach den Gleichungen (8') und (9') ist es gestattet, zu setzen:

$$\begin{array}{ll} M_e = E\mu, & \Pi_e = E\pi_e, \\ M_r = R\mu, & \Pi_r = R\pi_r, \\ M_d = D\mu, & \Pi_d = D\pi_d, \\ M_e' = E'\pi_e', & \Pi_e' = -E'\mu, \\ M_r' = R'\pi_r', & \Pi_r' = -R'\mu, \\ M_d' = D'\pi_d', & \Pi_d' = -D'\mu. \end{array}$$

Setzt man noch:

$$\pi_e = -\pi_r = \pi_1, \quad \pi_e' = -\pi_r' = \pi_1', \quad \pi_d = \pi_2, \quad \pi_d' = \pi_2',$$

so ergibt sich aus den Grenzbedingungen (10):

$$(13) \left\{ \begin{aligned} (E + R)\mu + (E' - R')\pi_1' &= D\mu + D'\pi_2', \\ (E - R)\pi_1 - (E' + R')\mu &= D\pi_2 - D'\mu, \\ \alpha_1 \{ (E - R)2\mu\pi_1 - (E' + R')(\mu^2 - \pi_1'^2) \} \\ &= \alpha_2 \{ D2\mu\pi_2 - D'(\mu^2 - \pi_2'^2) \}, \\ \alpha_1 \{ (E + R)\pi_1^2 - (E' - R')\mu\pi_1' \} + \beta_1 (E + R)(\mu^2 + \pi_1'^2) \\ &= \alpha_2 \{ D\pi_2^2 - D'\mu\pi_2' \} + \beta_2 D(\mu^2 + \pi_2'^2). \end{aligned} \right.$$

Aus diesen vier Gleichungen muss  $D, D', R, R'$  als Function von  $E, E'$  berechnet werden. Die Gleichungen (13) mögen der Reihenfolge nach mit (a), (b), (c), (d) bezeichnet werden. Unter Benutzung der Gleichungen (8) und (9) erhält man durch die Operationen:

$$\alpha_1 \mu (a) + (d), \quad \alpha_1 (\mu^2 - \pi_1'^2) (b) - \mu (c), \quad 2\alpha_1 \mu (b) - (c), \\ \{ \alpha_1 \pi_1'^2 + \beta_1 (\mu^2 + \pi_1'^2) \} (a) - \mu (d)$$

folgende vier Gleichungen:

$$(14) \left\{ \begin{aligned} (E + R)\varrho_1 &= D \{ \varrho_2 + (\alpha_1 - \alpha_2)\mu^2 \} + D'\mu\pi_2'(\alpha_1 - \alpha_2), \\ (E - R)\pi_1\varrho_1 &= D\pi_2 \{ \varrho_1 - (\alpha_1 - \alpha_2)\mu^2 \} - D'\mu \{ \varrho_1 - \varrho_2 - (\alpha_1 - \alpha_2)\mu^2 \}, \\ (E' + R')\varrho_1 &= -D\mu\pi_2(\alpha_1 - \alpha_2) + D' \{ \varrho_2 + (\alpha_1 - \alpha_2)\mu^2 \}, \\ (E' - R')\pi_1'\varrho_1 &= D\mu \{ \varrho_1 - \varrho_2 - (\alpha_1 - \alpha_2)\mu^2 \} + D'\pi_2' \{ \varrho_1 - (\alpha_1 - \alpha_2)\mu^2 \}. \end{aligned} \right.$$

Multiplicirt man die erste dieser Gleichungen mit  $\mu$  und addirt dazu die vierte, so entsteht:

$$(15) \left\{ \begin{aligned} (E + R)\mu + (E' - R')\pi_1' &= D\mu + D'\pi_2', \\ \text{multiplicirt man die dritte Gleichung mit } \mu \text{ und sub-} \\ \text{trahirt davon die zweite, so entsteht:} \\ (E - R)\pi_1 - (E' + R')\mu &= D\pi_2 - D'\mu. \end{aligned} \right.$$

Aus diesen beiden Gleichungen folgt leicht:

$$(16) \left\{ \begin{aligned} (E + R)\mu^2 + (E - R)\pi_1\pi_2' - (E' + R')\mu\pi_2' + (E' - R')\mu\pi_1' &= D(\mu^2 + \pi_2\pi_2'), \\ (E + R)\mu\pi_2 - (E - R)\mu\pi_1 + (E' + R')\mu^2 + (E' - R')\pi_2\pi_1' &= D'(\mu^2 + \pi_2\pi_2'). \end{aligned} \right.$$

Setzt man die Werthe von  $D$  und  $D'$  aus den Gleichungen (16) in (14) ein, so erhält man mit Benutzung der Abkürzungen

$$\mu^2 + \pi_2\pi_2' = \sigma^2, \quad \varrho_2 + (\alpha_1 - \alpha_2)\sigma^2 = \varrho_3:$$

$$(17) \left\{ \begin{aligned} (E + R)(\varrho_1\sigma^2 - \varrho_3\mu^2) - (E - R)\varrho_2\pi_1\pi_2' + (E' + R')\varrho_2\mu\pi_2' - (E' - R')\varrho_3\mu\pi_1' &= 0, \\ (E + R)\varrho_2\mu\pi_2 - (E - R)\varrho_3\mu\pi_1 - (E' + R')(\varrho_1\sigma^2 - \varrho_3\mu^2) + (E' - R')\varrho_2\pi_1'\pi_2 &= 0. \end{aligned} \right.$$

Die zweite dieser Gleichungen unterscheidet sich von der ersten nur dadurch, dass überall die gestrichenen mit den negativen ungestrichenen Buchstaben vertauscht sind.

Aus den Gleichungen (17) kann man sofort  $R$  und  $R'$  als Function von  $E$  und  $E'$  darstellen. Setzt man die so erhaltenen Werthe von  $R$  und  $R'$  in die Gleichungen (16) ein, so ist auch  $D$  und  $D'$  als von  $E$  und  $E'$  abhängig ausgedrückt, d. h. *das Problem der Reflexion und Brechung ist gelöst*. Es ist zu bemerken, dass jede der Grössen  $R$ ,  $R'$ ,  $D$ ,  $D'$  von den beiden Grössen  $E$  und  $E'$  abhängt, sodass also z. B. die Amplitude der reflectirten longitudinalen Welle sowohl von der Amplitude der einfallenden longitudinalen als transversalen Welle abhängt; die (complexen) Einfallswinkel dieser beiden Wellen, welche so einen gegenseitigen Einfluss aufeinander üben, sind aber verschieden. Ihre Werthe sind nach den Gleichungen (8) und (9) zu entnehmen.

Wir wollen den Fall näher in's Auge fassen, dass das Medium (1) eine reibungsfreie Flüssigkeit ist. Für eventuelle Beobachtungen wird dieser Fall allein Bedeutung haben können. Ich bemerke, dass alle Gase und alle Flüssigkeiten (abgesehen vielleicht von den sehr zähen, wie Pech etc.) als reibungsfrei anzusehen sind. Für diesen Fall ist nach den Gleichungen (2)  $\alpha_1 = 0$ , d. h. nach (9)  $\pi_1' = \infty$ ,  $\beta_1$  ist reell und es ist  $\beta_1/\rho_1 = \omega_1^2$ , wo  $\omega_1$  die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der longitudinalen Wellen im Medium (1) ist. Da  $\pi_1' = \infty$  ist, so folgt aus den Gleichungen (17):

$$E' = R'.$$

Da wir gesetzt haben  $M_c' = E'\pi_1'$ , und da wir nur endliche Verrückungen zulassen können, so muss  $E' = 0$  sein; transversale Wellen können im Medium (1) nicht existiren. Durch Elimination von  $(E' - R)\pi_1'$  aus den Gleichungen (17) gewinnt man die Relation:

$$(18) \quad R = E \frac{\pi_1 [q_2^2 + \alpha_2^2 \mu^2 \pi_2' (\pi_2 - \pi_2')] - q_1 q_2 \pi_2}{\pi_1 [q_1^2 + \alpha_2^2 \mu^2 \pi_2' (\pi_2 - \pi_2')] + q_1 q_2 \pi_2}.$$

Unter Benutzung dieses Werthes folgt durch Elimination von  $(E' - R)\pi_1'$  aus den beiden ersten Gleichungen (16) und (17):

$$(19) \quad D = 2E \frac{\pi_1 q_1 (\rho_2 - \alpha_2 \mu^2)}{\pi_1 [q_2^2 + \alpha_2^2 \mu^2 \pi_2' (\pi_2 - \pi_2')] + q_1 q_2 \pi_2}.$$

Durch Elimination derselben Grösse aus den beiden letzten Gleichungen (16) und (17):

$$(20) \quad D' = -2E \frac{\alpha_2 q_1 \mu \pi_1 \pi_2}{\pi_1 [q_2^2 + \alpha_2^2 \mu^2 \pi_2' (\pi_2 - \pi_2')] + q_1 q_2 \pi_2}.$$

Die Formeln (18), (19) und (20) enthalten die vollständige Lösung der gestellten Aufgabe, falls das Medium 1 eine reibungsfreie Flüssigkeit ist.

Ist das Medium 2 ebenfalls eine Flüssigkeit, so ist der reelle Theil von  $\alpha_2$  gleich Null, der imaginäre ist es aber nur, falls das Medium 2 ebenfalls keine innere Reibung besitzt. In diesem letzteren Falle reduciren sich die genannten drei Gleichungen auf die bekannten.<sup>1)</sup>

$$R = E \frac{\frac{q_2}{q_1} - \frac{\operatorname{ctg} q'}{\operatorname{ctg} q}}{\frac{q_2}{q_1} + \frac{\operatorname{ctg} q'}{\operatorname{ctg} q}}, \quad D = E \frac{2}{\frac{q_2}{q_1} + \frac{\operatorname{ctg} q'}{\operatorname{ctg} q}}, \quad D' = 0,$$

wobei  $q$  den Einfallswinkel,  $q'$  den Brechungswinkel der Wellen bedeuten. Unter gewissen Bedingungen ist dann ein Einfallswinkel vorhanden, unter welchem keine Welle reflectirt wird.

Ist das Medium 2 mit innerer Reibung behaftet, so verschwindet die reflectirte Intensität unter keinem Einfallswinkel. Ausserdem zeigen reflectirte und gebrochene Welle eine Phasenverzögerung gegen die einfallende Welle. Es treten also ganz analoge Erscheinungen auf, wie in der Optik bei der Reflexion an absorbirenden Medien. Die Formeln sind aber von den dort gültigen verschieden, schon allein, weil hierfür nicht, wie in der Optik, nur eine complexe Constante des Mediums 2 auftritt, sondern zwei, nämlich  $\alpha_2$  und  $\beta_2$ .

Auf die nähere Discussion der Formeln gehe ich nicht ein, weil vorläufig noch geeignete Beobachtungsinstrumente fehlen. Wären dieselben vorhanden, so liessen sich durch Reflexion ebenso Elasticitäts- und Reibungscoefficienten eines Mediums auf Grund der Formel (18) bestimmen, wie durch die entsprechende optische Formel Brechungsexponent und Absorptionsconstante. — Nur der Fall der senkrechten Incidenz möge noch einer näheren Betrachtung unterworfen werden. Für ihn ist  $\mu = 0$ , und nach (11):

$$\pi_1^2 = \frac{q_1}{\alpha_1 + \beta_1}, \quad \pi_2^2 = \frac{q_2}{\alpha_2 + \beta_2},$$

daher nach (18), (19) und (20):

1) cf. Rayleigh, Theorie d. Schalles, übers. von Neesen. 2. p. 97.

$$(21) \quad \left\{ \begin{array}{l} R = E \frac{V_{q_2}(\alpha_2 + \beta_2) - V_{q_1}(\alpha_1 + \beta_1)}{V_{q_2}(\alpha_2 + \beta_2) + V_{q_1}(\alpha_1 + \beta_1)}, \\ D = 2E \frac{q_1 V_{q_2}(\alpha_2 + \beta_2)}{q_2 V_{q_2}(\alpha_2 + \beta_2) + V_{q_1}(\alpha_1 + \beta_1)}, \quad D' = 0. \end{array} \right.$$

Führt man nach (9'') die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten  $\omega_1, \omega_2$  der Wellen und den Dämpfungscoefficienten  $\kappa_2$  ein, so werden die letzten Gleichungen, falls man setzt:

$$(22) \quad \begin{array}{l} q_1 \omega_1 : q_2 \omega_2 = n, \quad \kappa_2 = \kappa: \\ R = E \frac{1 - n(1 - i\kappa)}{1 + n(1 - i\kappa)}, \quad D = 2E \frac{q_1}{q_2} \frac{1}{1 + n(1 - i\kappa)}. \end{array}$$

Die entsprechenden optischen Formeln lauten:

$$R = E \frac{1 - n(1 - i\kappa)}{1 + n(1 - i\kappa)}, \quad D = 2E \frac{n(1 - i\kappa)}{1 + n(1 - i\kappa)},$$

wo  $n$  den Brechungsexponenten,  $\kappa$  den Absorptionscoefficienten des reflectirenden Mediums bedeutet. Die reflectirte longitudinale Welle der Akustik hängt also bei senkrechter Incidenz in derselben Weise von der einfallenden Welle ab, wie die reflectirte transversale Welle der Optik, wenn man nur in der Akustik als Brechungsexponenten des zweiten Mediums gegen das erste nicht das Verhältniss der Wellenfortpflanzungsgeschwindigkeiten, sondern dieses noch mit dem Verhältniss der Dichtigkeiten multiplicirt einführt.

Aus (22) bestimmt sich die reflectirte Intensität  $J_R$ , falls man die Intensität des einfallenden Lichtes  $J$ , setzt, zu:

$$(23) \quad J_R = J \frac{1 - 2n + n^2(1 + \kappa^2)}{1 + 2n + n^2(1 + \kappa^2)}.$$

Durch die innere Reibung des zweiten Mediums wird also die reflectirte Intensität vergrößert.

Ebenso kann man aus (22) sofort den Werth für die absolute Phasenverzögerung bestimmen. Letztere Relation ist vielleicht durch Aufsuchung der Knoten der bei senkrechter Incidenz sich ausbildenden stehenden Wellen leichter der Prüfung durch die Beobachtung zugänglich als die Relation (23).

Nach der Bemerkung der p. 763 wächst  $\kappa$  proportional mit der Schwingungszahl des Tones, dagegen das Dämpfungsmaass mit dem Quadrat der Schwingungszahl. Da nun der

Einfluss der inneren Reibung auf die reflectirte und gebrochene Amplitude nur von der Grösse von  $\alpha$  abhängt, so kann es eintreten, dass jener Einfluss unmerklich wird, während die Dämpfung der Wellen sehr wohl merkbar ist.

Für Gase, bei denen man nur einen Reibungscoefficient  $\mu$  annimmt, ist:

$$a' + b' = \frac{4}{3} \mu.$$

$\mu$  ist der Reibungscoefficient in sonst üblicher Bezeichnungsweise. Für Luft ist in C.-G.-S.-Maass  $\mu = 0,00019$ . Ferner ist für Luft:

$$\rho = 0,0013, \quad \omega = 33200.$$

Nehmen wir  $T = 10^{-4}$ , so wird:

$$\alpha = 0,55 \cdot 10^{-5}, \quad \frac{\alpha}{\omega \tau} = 1,04 \cdot 10^{-5}.$$

Bei Medien von einer so geringen inneren Reibung, wie Luft, verschwindet also der Einfluss der Reibung auf die reflectirte und gebrochene Amplitude vollständig. Die Reibung muss sehr bedeutend sein, falls letzteres eintreten soll. Es wird jedenfalls Körper geben, z. B. zähflüssige Harze und auch feste Körper, für welche die Reibung eine genügende Grösse erreicht, um einen merkbaren Einfluss auf die hier betrachteten Erscheinungen zu gewinnen; in numerischer Weise lässt sich derselbe noch nicht abschätzen, da bis jetzt Bestimmungen dieser Constanten fehlen. — Vielleicht lassen sich die Reibungscoefficienten von Medien mit sehr grosser innerer Reibung nicht durch die sonst üblichen Methoden bestimmen. Es würde dann die Beobachtung von reflectirten und durch eine dünne Schicht hindurchgehenden Schallwellen geeignete Methoden dazu darbieten, analog wie die Lichtwellen auf die optischen Constanten absorbirender Körper schliessen lassen.

Göttingen, September 1890.

IX. *Ueber das Dalton'sche Gesetz;  
von B. Galitzine.*

(Fortsetzung von p. 626.)

III. Theil.

Theoretische Untersuchungen.

Wie bekannt zeigen alle Gase Abweichungen vom Boyle-Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze. Auch das Dalton'sche Gesetz ist bloß angenähert richtig. Diese Abweichungen haben ihren Grund in zwei Umständen. Zunächst besitzen alle Gase (mit Ausnahme vielleicht von Wasserstoff) eine sehr merkliche innere Cohäsion, d. h. die sich bewegenden Molecüle, welche durch ihre rasch aufeinander folgenden Stöße gegen die Wände des Gefäßes den sogenannten Gasdruck verursachen, sind in ihren Bewegungen nicht vollkommen frei, sie wirken theilweise aufeinander, wenn sie in eine bestimmte, sehr kleine Entfernung voneinander kommen, die wir, wie üblich, als Radius der Wirkungssphäre oder kurz Wirkungsweite bezeichnen wollen. Durch diese gegenseitige Einwirkung werden die Molecüle in ihren Bewegungen etwas gehemmt, und so eine entsprechende Abnahme des Gasdruckes verursacht. Diese Druckverminderung versuchte Recknagel<sup>1)</sup> in der einfachen Weise zu erklären, indem er annahm, dass beim Zusammenstoß zweier Molecüle eine zeitliche Verzögerung der geradlinigen Bewegung dieser Molecüle eintritt; je öfter die Molecüle zusammenstossen, d. h. je dichter das Gas ist, desto grösser wird die gesammte zeitliche Verzögerung.

In einem Gemische von zwei chemisch aufeinander nicht wirkenden Gasen kommt zu der einfachen Cohäsion jedes einzelnen Gases die wechselseitige Einwirkung von Molecülen verschiedener Art hinzu. Diese letztere Art der Ein-

1) Recknagel, Pogg. Ann. Ergbd. 5. p. 563. 1871; siehe auch: O. E. Meyer, Die kinetische Theorie der Gase. Breslau 1877. p. 66.



wirkung will ich kurzweg als wechselseitige Cohäsion bezeichnen.

Die zweite Ursache der Abweichungen vom Boyle-Mariotte'schen, Gay-Lussac'schen und Dalton'schen Gesetz ist die räumliche Ausdehnung der Molecüle. Dadurch wird bekanntlich die mittlere Weglänge der Molecüle verkleinert und der Druck des Gases etwas erhöht. Man sieht also, dass die Molecularausdehnung auf den Gasdruck in entgegengesetztem Sinne als die innere Cohäsion wirkt.

Um das wirkliche Verhalten der Gase in Bezug auf Druck und Temperatur in mathematischer Gestalt wiederzugeben und in einer allgemeinen Formel zu umfassen, sind eine ganze Anzahl von verschiedenen Zustandsgleichungen vorgeschlagen worden, welche sich allgemein als unvollständig und von beschränkter Anwendbarkeit erwiesen haben.

Eine Besprechung derselben kann hier keinen Platz finden; ich muss auf die früher citirte Originalabhandlung (Inaug.-Dissert.) verweisen.<sup>1)</sup>

Von den verschiedenen vorgeschlagenen Gleichungen wird man wohl der ersten Clausius'schen Zustandsgleichung den Vorzug geben müssen.<sup>2)</sup> Dieselbe hat bekanntlich folgende Gestalt:

$$(I) \quad \left[ p + \frac{a}{T(v + \beta)^2} \right] (v - b) = R T.$$

Hierin bedeuten:

$p$  den Druck des Gases,

$v$  das Volumen,

$T$  die absolute Temperatur.

$a$ ,  $b$  und  $\beta$  sind Constanten, welche von der Natur des Gases abhängen.

$R$  ist auch eine Constante, die sich jedoch aus  $a$ ,  $b$  und  $\beta$  in sehr einfacher Weise zusammensetzt.

1) Eine zwar ziemlich ausführliche, aber auch noch unvollständige Zusammenstellung verschiedener Zustandsgleichungen habe ich (in russischer Sprache) publicirt in der Zeitschr. f. experim. Phys. u. elementare Math., herausg. von E. Spatchinsky in Kiew, Nr. 67. 1889. — Eine andere Zusammenstellung (von Roth) findet man in Wied. Ann. 11. p. 1. 1880.

2) Clausius, Wied. Ann. 9. p. 337. 1880.

Die Richtigkeit und Allgemeinheit dieser Gleichung ist auf die verschiedensten Arten geprüft worden. Sie wurde auf viele Gase angewandt<sup>1)</sup> und lieferte sehr gute Resultate. Auch bei Anwendung auf die Theorie des kritischen Zustandes und der Berechnung der Spannkraft der gesättigten Dämpfe aus der Gleichung der Isotherme liefert die Clausius'sche Zustandsgleichung mit Zugrundelegung des Maxwell-Clausius'schen Princip<sup>2)</sup> sehr gute Resultate, wie die Untersuchungen Nadeschdin's<sup>3)</sup> ganz kürzlich gezeigt haben. Dieses letztere, sehr wichtige Resultat deutet darauf hin, dass Gl. (I) auch auf den flüssigen Zustand in gewissem Sinne anwendbar ist.

In dieser Gleichung ist die physikalische Bedeutung der Grössen  $a$  und  $b$  vollständig klar;  $a$  hängt von der inneren Cohäsion des Gases ab, und bildet also in gewissem Sinne ein Maass für die Grösse der gegenseitigen Einwirkung der Molecüle auf einander;  $b$  ist eine Grösse, welche zu der räumlichen Ausdehnung der Molecüle in sehr einfacher Beziehung steht. Was die Grösse  $\beta$  betrifft, so ist ihre physikalische Bedeutung nicht ohne weiteres ersichtlich; wir werden in der Folge Gelegenheit haben auf dieselbe zurückzukommen.

Die verschiedenen vorgeführten Theorien beziehen sich ausschliesslich auf das Verhalten einfacher Gase zu den Grundgesetzen von Boyle-Mariotte und Gay-Lussac. Was das Verhalten von Gasgemischen zu dem Dalton'schen Gesetz anbelangt, so habe ich nirgendwo eine ausführlichere Theorie und Besprechung derselben gefunden. Deshalb sollen in Folgendem die verschiedenen Eigenschaften von Gasgemischen näher verfolgt werden, in ähnlicher Weise wie dies bei einfachen Gasen von so vielen Autoren schon geschehen ist.

Der erste Theil der folgenden Untersuchung bezieht sich auf die Ausbildung der Theorie der wechselseitigen Cohäsion. Dieselbe stützt sich auf eine nähere Betrachtung der allgemeinen Eigenschaften der inneren Cohäsion. Diese synthe-

1) S. z. B. Sarrau, *Compt. rend.* **94**, p. 641. 1882.

2) Man sehe Van der Waals, *Continuität u. s. w.* p. 91; Clausius, *Wied. Ann.* **9**, p. 353. 1880.

3) Nadeschdin, *Exner's Rep.* **23**, p. 617. 635. 759. 1887.

tischen Eigenschaften werden in gewissem Sinne zur Aufstellung eines Ausdruckes für die wechselseitige Cohäsion ausreichen; deshalb möchte ich sie hier erst ins Gedächtniss zurückrufen, um mich später auf sie beziehen zu können.

1. Die (einfache und wechselseitige) Cohäsion hängt von der Masse der anziehenden Molecüle ab, und muss also bei verschwindender Masse selbst verschwinden.

2. Die Cohäsion ist nicht von der Temperatur unabhängig, sondern nimmt mit wachsender Temperatur stetig ab.

Wenn ein Ausdruck für die wechselseitige Cohäsion gefunden ist, so kann man aus ihm einen entsprechenden Ausdruck für die einfache Cohäsion unmittelbar ableiten; man braucht nur anzunehmen, dass die Molecüle alle gleichartig sind, dann geht die wechselseitige Cohäsion in die einfache direct über. Auf diese Weise kommen wir wieder auf die Zustandsgleichungen zurück.

In dem zweiten Theil der folgenden Untersuchung werde ich mich dann mit dem zweiten Hauptfactor beschäftigen und den Einfluss der Molecularausdehnung auf den Gesamtdruck eines Gasgemisches weiter zu verfolgen versuchen.

Zuerst wollen wir eine kleine Aenderung in der Clausius'schen Zustandsgleichung vornehmen. Da  $\beta$  eine sehr kleine Grösse ist, so können wir das Glied mit  $\beta^2$  vernachlässigen. Damit geht Gleichung (I) in folgende über:

$$(II) \quad \left[ p + \frac{a}{T v^2 \left( 1 + 2 \frac{\beta}{v} \right)} \right] (v - b) = RT.$$

Für sehr grosse Volumina wird die innere Cohäsion dem Quadrate des Volumens umgekehrt proportional sein, wie es von Van der Waals angenommen worden ist.

#### Ueber die Theorie der inneren Cohäsion.

Denken wir uns zwei Gase gegeben, die wir als Gas (1) und Gas (2) bezeichnen wollen; sei die gesammte Masse des ersten Gases  $M_1$ , die des zweiten  $M_2$ , die Masse ihrer Molecüle, resp.  $m_1$  und  $m_2$  die mittleren Geschwindigkeiten ihrer fortschreitenden Bewegung  $G_1$  und  $G_2$ . Wir wollen ferner durch  $A_{21}$  die wechselseitige Cohäsion für das zweite Gas im ersten bezeichnen und ebenso durch  $A_{12}$  diejenige für das

erste Gas im zweiten.  $A_{21}$  stellt also einfach diejenige Grösse dar, um welche der Partialdruck  $p_2$  des zweiten Gases infolge der wechselseitigen Cohäsion erniedrigt wird. Demgemäss wäre die einfache Cohäsion des ersten Gases durch  $A_{11}$ , die des zweiten durch  $A_{22}$  zu bezeichnen. Nach der Clausius'schen Gleichung wäre:

$$(III) \quad A_{11} = \frac{\alpha_1}{Tv^2 \left(1 + \frac{2\beta_1}{v}\right)}.$$

(Es möge hier nur erwähnt werden, dass wir bei der Berechnung des Partialdruckes z. B. des Gases (2) in einem Gemisch mit dem Gas (1)  $A_{21}$ , sowohl wie  $A_{22}$  in Betracht ziehen müssen.)

Zu genauerer Betrachtung der Aenderungen in der Bewegung der Molecüle  $m_2$ , infolge der Einwirkung der Molecüle des Gases (1), greifen wir irgend ein Molecül  $m_2$  heraus. Zu Anfang dieses theoretischen Theiles ist hervorgehoben worden, dass die Nachbarmolecüle nur dann eine Wirkung auf einander ausüben, wenn ihre gegenseitige Entfernung kleiner ist als die sogenannte Wirkungsweite der Molecularkräfte. Diese Wirkungsweite wollen wir allgemein durch  $\varrho$  bezeichnen. Handelt es sich um diejenige, in der ein Molecül  $m_1$  auf ein solches  $m_2$  wirkt, so bezeichnen wir sie durch  $\varrho_{21}$ , im umgekehrten Fall mit  $\varrho_{12}$ . Nach dem Gesetz der Action und Reaction ist offenbar:

$$\varrho_{12} = \varrho_{21}.$$

In jedem einzelnen Gase möge die Wirkungsweite durch  $\varrho_{11}$  und  $\varrho_{22}$  bezeichnet werden.

Die ganze Untersuchung der inneren Cohäsion stützt sich auf die Recknagel'sche Vorstellung, dass ein Molecül  $m_2$  des Gases (2), wenn es in hinreichender Nähe an einem Molecül  $m_1$  des Gases (1) vorbeikommt, einen zeitlichen Verlust in seiner Bewegung erfährt. Infolgedessen wird das betrachtete Molecül  $m_2$  in einer Secunde weniger Stösse gegen die Wand ausüben, was unbedingt eine Verminderung des Gasdruckes zur Folge haben wird.

In welcher Weise dieser zeitliche Verlust in den Bewegungen der Molecüle des Gases (2) wirklich zu Stande kommt, darauf werde ich nicht weiter eingehen. Ohne irgend

welch  
dass  
Mole  
keit  
einw  
zuers  
mit  
einw  
umg  
wirk

wor  
stan  
soda

(1)

Ich  
ist,  
ein  
Hy  
den  
die  
Ge  
Ac

fol

Be  
12  
(E  
d  
ri  
in  
E  
so  
h

welche Hypothesen einzuführen, können wir a priori sagen, dass im Mittel dieser zeitliche Verlust in der Bewegung des Molecüls  $m_2$  nur abhängig sein kann von seiner Geschwindigkeit  $G_2$ , von der Kraft, mit welcher das Molecül  $m_1$  auf  $m_2$  einwirkt und von der Entfernung  $\varrho_{21}$ , in welcher diese Kraft zuerst eine merkliche Grösse erreicht. Ueber diese Kraft  $F$ , mit welcher ein Molecül  $m_1$  auf die Einheit der Masse einwirkt, wird gewöhnlich die Annahme gemacht, dass sie umgekehrt proportional der  $n$ ten Potenz der Entfernung wirke, also:

$$F = \kappa \cdot m_1 \frac{1}{r^n},$$

worin  $\kappa$  eine Constante bedeutet, die der Gravitationsconstante analog ist. Setzen wir für  $\kappa m_1$  einen Buchstaben  $k_1$ , sodass also:

$$k_1 = \kappa \cdot m_1, \quad \text{so ist:}$$

$$(1) \quad F = k_1 \frac{1}{r^n}.$$

Ich lasse die Frage offen, welcher Werth für  $n$  einzusetzen ist, ob die Molecüle einfach dem Newton'schen oder irgend einem anderen Gesetze folgen; darüber gibt es verschiedene Hypothesen.<sup>1)</sup> Leiten wir nur die absoluten Dimensionen der Grössen  $k_1$  und  $\kappa$  ab für verschiedene Annahmen über die Zahl  $n$ , da in der Folge wir von diesen Dimensionen Gebrauch machen müssen.  $F$  hat die Dimensionen einer Acceleration; es ist also:

$$F = [L T^{-2}], \quad ^2)$$

folglich ist für:

$n = 2$	$k_1 = [L^3 T^{-2}]$	$\kappa = [L^3 T^{-2} M^{-1}]$
$n = 3$	$k_1 = [L^4 T^{-2}]$	$\kappa = [L^4 T^{-2} M^{-1}]$
$n = 4$	$k_1 = [L^5 T^{-2}]$	$\kappa = [L^5 T^{-2} M^{-1}]$

1) Z. B. Nach Sutherland  $n = 4$ . [Phil. Mag. (5) 22. p. 81. 1886; Beibl. 11. p. 319. 1887. Phil. Mag. (5) 24. p. 113 u. 168. 1887; Beibl. 12. p. 321. 1888. Phil. Mag. (5) 27. p. 305. 1889.] — Nach de Heen (Essai de phys. comparée, Bruxelles 1883. p. 74):  $n = 7$ . Die Ableitung de Heen's halte ich jedoch für unrichtig. Wenn die Sache wirklich richtig behandelt wäre, so würde sich ergeben  $n = 5$ , statt  $n = 7$ , wie ich in der Ztschr. f. experim. Phys. u. elementare Math., herausgeg. in Kiew v. E. Spatchinsky, Nr. 74. 1889, auseinandergesetzt habe. (NB. de Heen scheint jetzt diesen Fehler in seiner früheren Abhandlung anerkannt zu haben.)

2)  $L$  = Länge,  $T$  = Zeit,  $M$  = Masse.

Diese Annahme  $F = k_1/r^n$  über die Form der Function  $F$  werden auch wir machen, zugleich aber wie andere Autoren, uns auf den nächstliegenden Fall beschränken, dass  $n$  eine ganze Zahl ist. Die Untersuchung selber wird uns schon ergeben, welchen Werth  $n$  unter dieser Voraussetzung haben muss.

Wäre die Bewegung der Molecüle des Gases (2) vollkommen frei, so würde sich nach dem bekannten Vorgang von Joule<sup>1)</sup> und Krönig<sup>2)</sup> der Partialdruck  $p_2$  des Gases (2) einfach aus der Anzahl der Stöße der Molecüle berechnen lassen. Es wurde nämlich:

$$p_2 = \frac{1}{3} N_2 m_2 G_2^2,$$

wo  $N_2$  die Anzahl der Molecüle des Gases (2) in der Volumeneinheit bedeutet:

Bei Anwesenheit von  $N_1$  Molecülen des Gases (1) in der Volumeneinheit wird jedoch, wie schon gesagt, die Anzahl der Stöße der Molecüle  $m_2$  vermindert, folglich wird durch die Einwirkung dieser  $N_1$  neuen Molecüle der Druck des Gases (2) gegen die Gefässwände um  $A_{21}$  kleiner ausfallen.

$A_{21}$  ist eine Kraft (per Flächeneinheit), welche zu  $N_2$  und  $N_1$  proportional ist. Sie rührt davon her, dass jedes Molecül  $m_1$  auf jedes Molecül  $m_2$  pro Masseneinheit eine Kraft  $k_1/r^n$  ausübt, falls nur  $r < \varrho_{21}$  ist. Wir können also, da wir nicht mit der Einheit der Masse, sondern mit Molecülen von der Masse  $m_2$  zu thun haben,  $A_{21}$  durch folgende Formel darstellen:

$$(2) \quad A_{21} = m_2 \cdot N_2 N_1 \cdot \Omega(G_2, \varrho_{21}, k_1),$$

wo  $\Omega$  eine Function der drei Parameter  $G_2$ ,  $\varrho_{21}$  und  $k_1$  bedeutet.

Es handelt sich jetzt darum, die Form dieser Function  $\Omega$  zu bestimmen.

Im vorigen Jahre hat P. Bohl in einer wichtigen Abhandlung<sup>3)</sup> gezeigt, dass auch die kleinsten Massentheilchen der Materie sich umgekehrt proportional dem Quadrate ihrer Entfernung anziehen; das Newton'sche Gesetz der Attraction also als ein allgemein gültiges Naturgesetz anzusehen ist. Betrachtungen über die Abhängigkeit der Wirkungs-

1) Joule, Mem. of the Manch. lit. and phil. soc. (2) 9. p. 107. 1851.

2) Krönig, Pogg. Ann. 99. p. 315. 1856.

3) P. Bohl, Wied. Ann, 36. p. 334. 1889.

weite der Molecularkräfte von der Natur des betreffenden Körpers haben mich zu demselben Resultat geführt.<sup>1)</sup>

Zunächst werde ich mich jedoch auf dieses Gesetz nicht stützen, sondern die Frage vollkommen offen lassen, welcher Werth für  $n$  in der Formel:

$$F = \frac{k_1}{r^n}$$

eingesetzt werden muss. Es wird sich schon bei der Bestimmung der Form der Function  $\Omega$  aus ihren Eigenschaften herausstellen, dass die Annahme  $n = 2$  die einzig zulässige ist.

Worauf es bei dieser Bestimmung wesentlich ankommt, ist, dass  $\varrho_{21}$  eine von Zeit und Masse unabhängige Grösse ist; sie hat die Dimensionen einer Länge:

$$\varrho_{21} = [L];$$

dass ferner  $k_1$  in seinen Dimensionen, wie wir oben gesehen haben, ebenfalls von der Masse unabhängig ist, obgleich es die Masse  $m_1$  des Molecüls als Factor enthält, da:

$$k_1 = \alpha \cdot m_1. ^2)$$

Die Erwägung dieser für unseren Zweck so günstigen Umstände ermöglicht es uns, mit Hülfe der oben aufgestellten Eigenschaften der inneren Cohäsion die wirkliche oder wenigstens die einfachste Form der Function  $\Omega$  festzustellen. Je kleiner ausserdem die Wirkungsweite  $\varrho_{21}$  ist, desto kleiner muss auch die Cohäsion sein, und mit verschwindendem  $\varrho_{21}$  muss auch die Cohäsion offenbar schwinden; denn  $\varrho_{21} = 0$  heisst einfach, dass die Molecüle keine anziehende Wirkung mehr aufeinander ausüben, also auch keine Cohäsion mehr existiren kann.

Nun hat  $A_{21}$  dieselben Dimensionen wie  $p_2$ , d. h. diejenigen eines Druckes (Kraft per Flächeneinheit):

$$A_{21} = [MLT^{-2} \cdot L^{-2}] = [ML^{-1}T^{-2}].$$

$N_1$  und  $N_2$  bezeichnen die Anzahl der Molecüle in der Volumeneinheit; ihre Dimensionen sind also offenbar:

$$N_1 = [L^{-3}], \quad N_2 = [L^{-3}],$$

1) B. Galitzine, Ztschr. f. phys. Chem. 4. (4) p. 417. 1889.

2)  $\alpha$  ist aber eine Grösse, welche einer Masse umgekehrt proportional ist.



und da:

$$m_2 = [M],$$

so ergibt sich für  $\Omega$ :

$$(3) \quad \Omega = [L^5 T^{-2}].$$

Da wir so die Dimensionen von  $\Omega$  kennen, gehen wir in der Bestimmung der Form dieser Function weiter. Die erste Haupteigenschaft der inneren Cohäsion bestand, wie wir gesehen haben, darin, dass sie (die einfache und die wechselseitige) von der Anziehung der Molecüle abhängt und folglich mit dieser, also mit  $k_1$ , verschwindet. Da aber:

$$k_1 = \kappa \cdot m_1,$$

so muss, damit  $A_{21}$  zugleich mit  $m_1$  verschwindet,  $\Omega$  diese Grösse in irgend einer Potenz als Factor enthalten.<sup>1)</sup> Wir werden verschiedene Fälle unterscheiden müssen bezüglich der Art der gegenseitigen Einwirkung der Molecüle.

*Erste Hypothese:*  $n = 2$ . Dann wird, wie wir früher gesehen haben:

$$k_1 = \kappa \cdot m_1 = [L^3 T^{-2}].$$

Nun können folgende Möglichkeiten eintreten:

$$1. \text{ Fall. Sei: } \Omega = k_1 \cdot \Gamma.$$

Wenn wir die einfachste Form der Function  $\Omega$  bestimmen wollen, wobei sie sich auf ein einziges Glied reducirt, kann  $\Gamma$  nur eine Function von  $\varrho_{21}$  und  $G_2$  sein. Die Dimensionen von  $\Gamma$  in diesem Falle sind:

$$\Gamma = [L^2].$$

Da  $\Gamma$  sich von der Zeit  $T$  unabhängig erweist, so kann es  $G_2$  nicht enthalten ( $\varrho_{21}$  hängt von der Zeit nicht ab). Da aber  $G_2$  der Quadratwurzel der absoluten Temperatur proportional ist, so wäre  $\Omega$  und damit auch  $A_{21}$  von der Temperatur unabhängig, was wegen der zweiten synthetischen Haupteigenschaft der Cohäsion unmöglich ist. Unsere Annahme ist also unzulässig.

$$2. \text{ Fall. Wenn:}$$

$$\Omega = k_1^2 \cdot \Gamma \text{ so wird } \Gamma = [T^2 L^{-1}].$$

Da  $\Gamma$  nur  $G_2$  und  $\varrho_{21}$  enthält, wobei eine dieser Grössen

1) Der Exponent der Potenz muss eine ganze Zahl sein, denn  $\Omega$  ist der Natur der Sache nach eine einwerthige Function von  $k_1$  und kann also, in eine Reihe entwickelt, nicht nach gebrochenen Potenzen von  $k_1$  fortschreiten.



von der Zeit unabhängig ist, so kann  $T$  nur in der Verbindung mit  $L^{-1}$  auftreten, da:

$$G_2 = [L \cdot T^{-1}].$$

Also muss sein:

$$\Gamma = \left[ \frac{L}{L^2 T^{-2}} \right].$$

Dies gibt uns ein Mittel,  $G_2$  und  $\varrho_{21}$  zu trennen;  $\Gamma$  nimmt also folgende Form an:

$$\Gamma = C \frac{\varrho_{21}}{G_2^2},$$

worin  $C = \text{const}$  ist. Hieraus folgt:

$$\Omega = C \cdot k_1^2 \frac{\varrho_{21}}{G_2^2} = C \cdot \kappa^2 \cdot m_1^2 \frac{\varrho_{21}}{G_2^2} \text{ und:}$$

$$(4) \quad A_{21} = C \kappa^2 \cdot N_2 N_1 \cdot m_2 \cdot m_1^2 \frac{\varrho_{21}}{G_2^2}.$$

Diese Formel gibt alle Eigenschaften der inneren Cohäsion wieder;  $A_{21}$  schwindet mit  $m_2$ ,  $m_1$  und  $\varrho_{21}$ ; mit steigender Temperatur, d. h. mit wachsendem  $G_2$  nimmt es ab. Daraus kann aber noch nicht geschlossen werden, dass Formel (4) wirklich die innere Cohäsion darstellt; auch die übrigen Annahmen müssen untersucht werden.

3. Fall. Wenn:

$$\Omega = k_1^3 \cdot \Gamma, \text{ so wird } \Gamma = [T^4 L^{-4}].$$

Daraus ergibt sich auf dieselbe Weise wie früher, dass  $\Gamma$  nur  $G_2$  enthält, nicht aber  $\varrho_{21}$ , was offenbar unmöglich ist, da  $\Omega$  mit  $\varrho_{21}$  zugleich schwinden muss.

4. Fall. Für:

$$\Omega = k_1^4 \cdot \Gamma \text{ wird } \Gamma = [T^6 L^{-7}] = \left[ \frac{1}{L^6 \cdot T^{-6}} \cdot \frac{1}{L} \right].$$

Wir können wiederum  $G_2$  und  $\varrho_{21}$  trennen und dann nimmt  $\Gamma$  folgende Form an:

$$\Gamma = C \cdot \frac{1}{\varrho_{21}} \cdot \frac{1}{G_2^4}.$$

Hier kann unmöglich  $\Omega$  zugleich mit  $\varrho_{21}$  schwinden, also ist auch diese vierte Annahme unzulässig.

Alle folgenden Annahmen liefern Resultate, welche mit jener Eigenschaft der inneren Cohäsion im Widerspruch stehen; denn  $\varrho_{21}$  würde im Ausdrucke für  $\Gamma$  immer im Nenner vorkommen. Von allen diesen Fällen ist also nur der zweite zulässig.

*Zweite Hypothese:*  $n = 3$ . Hier werden die Dimensionen von  $k_1$  andere sein. Wir sahen oben, dass für  $n = 3$ :

$$k_1 = [L^4 T^{-2}].$$

Mit diesem  $k_1$  sind dieselben Rechnungen durchzuführen, wie oben.

1. Fall. Sei:

$$\Omega = k_1 \Gamma; \text{ daraus folgt wegen (3) } \Gamma = [L].$$

Danach wäre  $\Gamma$  und folglich auch die Cohäsion von der Temperatur unabhängig, was den Erfahrungsthaten widerspricht.

2. Fall. Für  $\Omega = k_1^2 \Gamma$  ist:

$$\Gamma = [L^{-3} T^2] = \left[ L^{-1} \cdot \frac{1}{L^2 T^{-2}} \right] \text{ also } \Gamma = C \cdot \frac{1}{G_2^2} \cdot \frac{1}{\varrho_{21}}.$$

Auch dies ist unzulässig, denn  $\Gamma$  muss mit  $\varrho_{21}$  verschwinden.

3. Fall.

$$\Omega = k_1^3 \Gamma, \quad \Gamma = [L^{-7} T^4], \quad \Gamma = C \cdot \frac{1}{G_2^4} \cdot \frac{1}{\varrho_{21}^3},$$

was ebenfalls unmöglich ist. Alle folgenden Annahmen führen offenbar auch zu unzulässigen Resultaten, da  $\varrho_{21}$  im Ausdrucke für  $\Gamma$  immer im Nenner vorkommt. Die Hypothese  $n = 3$  führt also zu keinem Ausdruck, welcher die Eigenschaften der inneren Cohäsion wiedergäbe.

*Dritte Hypothese:*  $n = 4$ . Für diesen Fall ist:

$$k_1 = [L^5 T^{-2}].$$

1. Fall.  $\Omega = k_1 \Gamma, \quad \Gamma = [L^0 T^0]$ .

$\Gamma$  erweist sich als constant, was offenbar unmöglich ist.

2. Fall.  $\Omega = k_1^2 \Gamma,$

$$\Gamma = [L^{-5} T^2] = \left[ L^{-3} \cdot \frac{1}{L^2 T^{-2}} \right] \text{ also } \Gamma = C \cdot \frac{1}{G_2^2} \cdot \frac{1}{\varrho_{21}^3}.$$

Ein Verschwinden von  $\Gamma$  zugleich mit  $\varrho_{21}$  ist unmöglich. Diese und alle anderen Annahmen führen daher offenbar wieder zu unzulässigen Resultaten. Also ist auch die Hypothese  $n = 4$  ausgeschlossen.

Wir brauchen diese Untersuchung nicht weiter fortzusetzen, da ohne weiteres einleuchtet, dass alle folgenden Annahmen  $n = 5, n = 6$ , u. s. w. Ausdrücke liefern, welche sich mit den Eigenschaften der inneren Cohäsion nicht in Einklang bringen lassen. Von allen unseren Hypothesen

erweist sich also nur die erste ( $n=2$ ) zulässig, und auch hier nur der zweite Fall ( $\Omega = k_1^2 \Gamma$ ), welcher uns zu Formel (4) geführt hat.

Doch muss dieser Ausdruck noch etwas weiter durchgebildet werden.

Die Geschwindigkeit der Molecüle eines Gases ist der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur  $T$  direct, und der aus der Masse eines Molecüls umgekehrt proportional. Somit können wir schreiben:

$$G_2 = \text{Const.} \frac{\sqrt{T}}{\sqrt{m_2}}.$$

Andererseits ist, wenn wir die gesammte Masse des ersten und zweiten Gases mit  $M_1$  und  $M_2$ , und das von der Mischung eingenommene Volumen mit  $v$  bezeichnen:

$$N_1 = \frac{M_1}{m_1} \frac{1}{v}, \quad N_2 = \frac{M_2}{m_2} \frac{1}{v}.$$

Setzen wir dies alles in (4) ein, so erhalten wir:

$$(5) \quad A_{21} = \text{Const.} M_1 M_2 \frac{m_1 m_2}{v^2} \cdot \frac{\varrho_{11}}{T}.$$

Dies ist der theoretisch abgeleitete, wenn auch noch nicht vollkommene Ausdruck für die wechselseitige Cohäsion. Aus ihm erhalten wir die wechselseitige Cohäsion des ersten Gases im zweiten einfach durch Vertauschung der Indices. Formel (5) liefert uns zugleich einen Ausdruck für die einfache innere Cohäsion des ersten oder des zweiten Gases. Setzen wir die Indices einander gleich, so folgt:

$$(6) \quad A_{11} = \text{Const.} M_1^2 \cdot \frac{m_1^2}{v^2} \cdot \frac{\varrho_{11}}{T}, \quad A_{22} = \text{Const.} M_2^2 \cdot \frac{m_2^2}{v^2} \cdot \frac{\varrho_{22}}{T}.$$

Diese Formeln stehen in Uebereinstimmung mit dem Clausius'schen Ausdruck für die innere Cohäsion (Form. III), wenn man in ihm  $\beta_1$  gegen  $v$  vernachlässigt. Wir sehen in der That, dass die innere Cohäsion der absoluten Temperatur umgekehrt proportional sein muss. Ausserdem erfahren wir mittelst (6) etwas über die Natur der charakteristischen Constanten der inneren Cohäsion  $a_1$  (Form. III). Je grösser die Masse der Molecüle, desto grösser muss auch diese Constante sein; für Wasserstoffmolecüle, deren Masse verhältnissmässig sehr klein ist, wird auch bekanntlich die Cohäsionsconstante sehr klein.

Es handelt sich noch darum, die Cohäsion in einer anderen Richtung weiter zu verfolgen, um einige Klarheit über die Natur der Grösse zu verbreiten, welche in der Clausius'schen Gleichung mit  $\beta$  bezeichnet worden ist. Diese Untersuchung macht keinen Anspruch auf Vollständigkeit und Strenge; doch hilft sie uns eine physikalische Vorstellung über jene Grösse  $\beta$  zu gewinnen, und zeigt uns zugleich, aus welchen theoretischen Gründen dieselbe in dem allgemeinen Ausdruck für die innere Cohäsion eingeführt werden muss. Zunächst muss nun festgestellt werden, was eigentlich unter Wirkungsweite verstanden werden soll. In einer früheren Abhandlung<sup>1)</sup> habe ich folgende Definition dafür vorgeschlagen, welche den Vorzug einer reellen, physikalischen Bedeutung zu besitzen scheint. Die Wirkungsweite ist diejenige Entfernung, in welcher zwei sich anziehende Molecüle sich befinden müssen, damit die zwischen ihnen wirkende anziehende Kraft unter eine bestimmte, feste, aber doch beliebig angebbare Grenze, die wir mit  $\varepsilon$  bezeichnen wollen, sinkt. Das ist die Wirkungsweite, welche in den Ausdrücken für die wechselseitige und einfache Cohäsion (5 und 6) vorkommt.

Sei die normale Wirkungsweite beim Vorhandensein nur zweier Molecüle  $R_{21}$ , so berechnet sich diese Grösse der Definition der Wirkungsweite gemäss aus folgender Gleichung:

$$m_2 F = \varepsilon = x \frac{m_1 m_2}{R_{21}^n} \quad (\text{siehe Formel 1})$$

oder da  $n = 2$  zu setzen ist:

$$(7) \quad R_{21} = \left\{ \frac{x}{\varepsilon} \cdot m_1 m_2 \right\}^{1/2}.$$

Wenn nun das vom Gasgemisch eingenommene Volumen  $v$  klein ist, so wird die mittlere Entfernung der Molecüle des ersten Gases, die wir jetzt betrachten, verhältnissmässig klein ausfallen. Infolgedessen wird ein Molecül  $m_2$ , welches sich in der Nähe von einem Molecül  $m_1$  befindet, nicht nur von diesem, sondern auch von Nachbarmolecülen des Gases (1) in entgegengesetzter Richtung angezogen; folglich wird die

1) B. Galitzine, Zeitschr. f. phys. Chem. 4. (4) p. 417. 1889.

zwischen  $m_1$  und  $m_2$  thätige Kraft in einer kleineren Entfernung als  $R_{21}$  unter  $\varepsilon$  sinken. Anders ausgesprochen, hat die Einwirkung von Nachbarmoleculen die gleiche Wirkung, als ob die Wirkungsweite etwas kleiner wäre.

Wir können deshalb in (5)  $\varrho_{21}$ , welches die wirkliche und nicht die normale Wirkungsweite bedeutet, durch den Werth:

$$\frac{R_{21}}{1+q}$$

ersetzen, wo  $q > 0$  ist.

Eine genaue Bestimmung von  $q$  scheint einstweilen schwer durchführbar. Doch können wir durch folgende Ueberlegung einen vorläufigen Ausdruck für  $q$  gewinnen.

$q$  hängt von der Wechselwirkung zwischen den Moleculen der Gase (1) und (2) unmittelbar ab, folglich muss  $q$  dem Product  $m_1 m_2$  proportional sein. Je grösser ausserdem die Anzahl Moleculen  $m_1$  ist, welche in der Volumeneinheit enthalten sind, d. h. je grösser  $N_1$ , desto grösser muss auch  $q$  sein. Setzen wir also:

$$q = \text{Const. } m_1 m_2 N_1,$$

$$\text{so folgt: } q = \text{Const. } m_1 m_2 \frac{M_1}{m_1} \cdot \frac{1}{v} = \text{Const. } m_2 M_1 \frac{1}{v}.$$

Ersetzen wir erst  $R_{21}$  durch seinen Werth aus der Formel (7), so geht Gl. (5) und die ihr entsprechenden für  $A_{12}$ ,  $A_{11}$  und  $A_{22}$  in die folgenden über:

$$(8) \quad \begin{cases} A_{21} = C \cdot M_1 M_2 \cdot \frac{(m_1 m_2)^{3/2}}{v^2} \cdot \frac{1}{T} \cdot \frac{1}{1 + C_1 \cdot M_1 m_2 \frac{1}{v}}, \\ A_{12} = C \cdot M_1 M_2 \cdot \frac{(m_1 m_2)^{3/2}}{v^2} \cdot \frac{1}{T} \cdot \frac{1}{1 + C_1 \cdot M_2 m_1 \frac{1}{v}}; \end{cases}$$

$$(9) \quad \begin{cases} A_{11} = C \cdot M_1^2 \cdot \frac{m_1^3}{v^2} \cdot \frac{1}{T} \cdot \frac{1}{1 + C_1 \cdot M_1 m_1 \frac{1}{v}}, \\ A_{22} = C \cdot M_2^2 \cdot \frac{m_2^3}{v^2} \cdot \frac{1}{T} \cdot \frac{1}{1 + C_1 \cdot M_2 m_2 \frac{1}{v}}, \end{cases}$$

worin  $C$  und  $C_1$  gewisse Constanten bedeuten. Die Formeln (9) stimmen mit dem Clausius'schen Ausdruck für die innere Cohäsion (Formel III) überein.

In der Clausius'schen Formel ist als Volumeneinheit dasjenige Volumen angenommen, welches die gegebene Masse des Gases bei  $0^\circ$  und dem Druck einer Atmosphäre einnehmen würde. Dieses Volumen  $(v_1)_0$  bestimmt sich aus der Formel:

$$M_1 = 0,001\,293 \cdot \delta_1 \frac{(v_1)_0}{g},$$

wo  $\delta_1$  das specifische Gewicht und  $g$  die Beschleunigung der Schwere bedeutet. Andererseits ist  $\delta_1$  der Masse des Moleküls direct proportional, und wir erhalten somit:

$$(v_1)_0 = c' \cdot \frac{M_1}{m_1},$$

worin  $c' = \text{const.}$  Dividirt man in der Clausius'schen Formel (III) überall  $v$  durch  $(v_1)_0$ , so ist eine directe Vergleichung der beiden Ausdrücke für die einfache Cohäsion möglich. Es ergibt sich, wie man ohne Schwierigkeit erkennt:

$$(10) \quad a_1 = \text{Const.} \beta_1^{1/2}.$$

Um diese Beziehung einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen, müssten zuverlässige Data für die Zahlenwerthe vorliegen. Leider sind alle Angaben über die Grössen  $a$  und  $\beta$  sehr unsicher, wie sich aus einer Zusammenstellung der nach verschiedenen Methoden berechneten Werthe von  $a$  ergibt.<sup>1)</sup> Andererseits kann man, wie dies von Wüllner<sup>2)</sup> für Kohlensäure nachgewiesen ist, durch eine simultane Aenderung der Coëfficienten  $a$  und  $b$  in der Van der Waals'schen Gleichung, die nur eine Vereinfachung der Clausius'schen ist, eine ebenso gute Uebereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung erreichen. Deshalb ist auf die absoluten Werthe von  $a$  und  $\beta$  kein besonderes Gewicht zu legen, und es kann sich also nur um eine ganz oberflächliche Prüfung der Relation (10) handeln.

In der folgenden Tabelle sind die Werthe der Coëfficienten  $a$  und  $\beta$  für einige Gase zusammengestellt; es sind die Werthe, welche von Sarrau<sup>3)</sup> aus den Beobachtungen

1) O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase, p. 75. Hier ist jedoch zu beachten, dass zuweilen die Grössen in verschiedenen Einheiten ausgedrückt sind.) Van der Waals, l. c.

2) Wüllner, Lehrbuch der Experimentalphysik 4. Aufl. 3. p. 111.

3) Sarrau, Compt. rend. 94. p. 847. 1882.

A mag  
worden  
Zahlen  
blos a

W  
von  $\beta$   
Forme  
tiven  
Sarra  
serstof  
zu int  
stoff s  
wegen  
vorgef  
U  
weiter  
bringe  
 $M_2$  di  
 $0^\circ$  unt  
und b  
sius

F  
Cohäs  
sius'

(11)

1)  
94. p.  
Ann.

Amagat's über die Compressibilität der Gase berechnet worden sind. Sarrau bemerkt selbst, dass einige dieser Zahlen in Folge der Schwierigkeit solcher Bestimmung als bloß angenähert richtig zu betrachten sind.

	$a$	$\beta$
Wasserstoff . . . .	0,055	- 0,000 430
Stickstoff . . . .	0,446	+ 0,000 263
Sauerstoff . . . .	0,548	0,000 686
Grubengas . . . .	0,930	0,000 840
Kohlensäure . . . .	2,092	0,000 949
Äthylen . . . .	2,688	0,001 919

Wir ersieht hieraus, dass in der That grösseren Werthen von  $\beta$  auch grössere Werthe von  $a$  entsprechen, wie es die Formel (10) erfordert. Dass  $\beta$  für Wasserstoff einen negativen Werth besitzt, ist nicht von Bedeutung; denn wie Sarrau ausdrücklich bemerkt<sup>1)</sup>, sind diese Zahlen für Wasserstoff nur ganz angenähert richtig. Das negative  $\beta$  ist so zu interpretiren, dass auch das Covolumen  $\beta$  für Wasserstoff sehr klein, und zwar fast gleich Null ist, wie dies auch wegen der geringen Masse der Wasserstoffmoleculen nach der vorgeführten Theorie zu erwarten war.

Um die Formeln (8) und (9) in eine andere, für die weiter durchzuführenden Rechnungen bequemere Form zu bringen, führen wir in denselben statt der Massen  $M_1$  und  $M_2$  die Volumina  $(v_1)_0$  und  $(v_2)_0$  ein, welche beide Gase bei  $0^\circ$  unter dem Drucke einer Atmosphäre einnehmen würden, und bringen diese Cohäsionsformeln in die Gestalt, die Clausius ihnen zuerst gegeben hat, also in die Form:

$$A = \frac{a}{T} \cdot \frac{1}{\left(\frac{v}{v_0} + \beta\right)^2}.$$

Führen wir noch für die einfache und wechselseitige Cohäsion die folgenden Bezeichnungen ein, welche den Clausius'schen analog sind:

$$(11) \quad \begin{cases} A_{22} = \frac{a_2}{T} \cdot \frac{1}{\left[\frac{v}{(v_2)_0} + \beta_2\right]^2}, & A_{21} = \frac{a_{21}}{T} \cdot \frac{1}{\left[\frac{v}{(v_2)_0} + \beta_{21}\right]^2}, \\ A_{11} = \frac{a_1}{T} \cdot \frac{1}{\left[\frac{v}{(v_1)_0} + \beta_1\right]^2}, & A_{12} = \frac{a_{12}}{T} \cdot \frac{1}{\left[\frac{v}{(v_1)_0} + \beta_{12}\right]^2}, \end{cases}$$

1) „La détermination de  $a$  et de  $\beta$  est très incertaine“, *Compt. rend.*

94. p. 846. 1882.

so ergibt sich:

$$(12) \quad \begin{cases} a_{21} = \sqrt{a_1 a_2} \frac{(v_1)_0}{(v_2)_0}, & \beta_{21} = \sqrt{\beta_1 \beta_2} \cdot \frac{(v_1)_0}{(v_2)_0}, \\ a_{12} = \sqrt{a_1 a_2} \frac{(v_2)_0}{(v_1)_0}, & \beta_{12} = \sqrt{\beta_1 \beta_2} \cdot \frac{(v_2)_0}{(v_1)_0}. \end{cases}$$

Auf diese Form gebracht, haben die Cohäsionsformeln eine symmetrische und auch für die Berechnung sehr bequeme Gestalt.

Die Grössen  $a_2, a_1, \beta_2, \beta_1$  sind für jeden einzelnen Körper als bekannt vorauszusetzen. Aus ihnen berechnen sich nach den Formeln (12) die Constanten der wechselseitigen Cohäsion ( $a_{21}, a_{12}, \beta_{21}, \beta_{12}$ ) und zwar in sehr einfacher Weise.

Ueber den Einfluss der Molecularausdehnung auf den Druck eines Gasgemisches.

Um den Einfluss der räumlichen Ausdehnung der Molecüle auf den Druck eines Gases zu bestimmen, wollen wir dem von Van der Waals<sup>1)</sup> eingeschlagenen Weg folgen. Wir gehen dabei von dem Gas mit dem Index (2) aus. Sei  $\xi_2$  der Durchmesser eines Molecüls  $m_2$  und  $\lambda_2$  der mittlere Abstand der Molecüle, wobei:

$$(13) \quad N_2 \lambda_2^3 = 1 \text{ und } N_2 m_2 v = M_2 \quad \text{ist.}$$

Die entsprechenden Bezeichnungen sollen auch für das erste Gas gelten. Wenn das Gas (2) allein vorhanden ist, so ist bekanntlich die mittlere Weglänge der Molecüle dieses Gases:

$$l_2' = \frac{\lambda_2^3}{\sqrt{2} \cdot \pi \xi_2^2}.$$

Dieser Ausdruck wäre richtig, wenn die sich bewegenden Molecüle keine Ausdehnung in der Richtung ihrer Bewegung hätten, in der That wird aber die wirkliche mittlere Weglänge, die wir mit  $l_2$  bezeichnen wollen, etwas kleiner ausfallen, wobei nach Van der Waals:

$$l_2 = l_2' - \frac{1}{2} \xi_2.$$

Hieraus erhalten wir:

$$\frac{l_2}{l_2'} = \frac{\lambda_2^3 - \frac{\sqrt{2}}{2} \pi \xi_2^3}{\lambda_2^3}, \quad \text{oder wegen (13):} \quad \frac{l_2}{l_2'} = \frac{v - \frac{\sqrt{2}}{2} \pi \frac{M_2}{m_2} \cdot \xi_2^3}{v}.$$

1) Van der Waals, l. c. p. 44.



Da der Druck eines Gases der Anzahl der Stösse direct oder der mittleren Weglänge umgekehrt proportional ist, so erhalten wir unmittelbar als Verallgemeinerung und Vervollständigung des Boyle-Mariotte'schen Gesetzes folgenden Ausdruck:

$$(p_2 + A_{22}) \left( v - \frac{V_2}{2} \pi \cdot \frac{M_2}{m_2} \xi_2^3 \right) = R_2 T. \quad 1)$$

Gehen wir nun zu dem Gasgemisch über, so wird die Anzahl  $C_2$  der Stösse, welche ein Molecül des zweiten Gases durch die übrigen Molecüle der beiden Gase erleidet, durch die Formel wiedergegeben:

$$(14) \quad C_2 = \pi G_2 \left[ \sqrt{2} N_2 \xi_2^2 + \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1}} N_1 \cdot \sigma^2 \right],$$

worin  $G_2$  die mittlere Geschwindigkeit der Molecüle des Gases (2) bedeutet und:

$$(15) \quad \sigma = \frac{1}{2} (\xi_1 + \xi_2).$$

Auf die Ableitung dieser Formel kann ich hier nicht eingehen. Man findet die nöthigen Entwicklungen in O. E. Meyer's kinetischer Theorie der Gase (Breslau 1877) p. 298.

Wenn:

$$(16) \quad \mu_2 = \pi \sqrt{2} \cdot N_2 \xi_2^2, \quad \mu_1 = \pi \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1}} N_1 \cdot \sigma^2$$

gesetzt wird, so ist  $\mu_2 G_2$  und  $\mu_1 G_2$  die Anzahl der Stösse, welche das betrachtete Molecül durch die übrigen Molecüle des zweiten, resp. ersten Gases erfährt.

Wenn wir die mittlere Weglänge der Molecüle des Gases (2) im Gasgemisch mit  $L_2'$  bezeichnen, so ist, abgesehen von der Ausdehnung der Molecüle:

$$C_2 L_2' = G_2.$$

Daraus folgt:  $L_2' = \frac{G_2}{C_2} = \frac{1}{\mu_1 + \mu_2}.$

$L_2'$  ist jedoch nicht der richtige Werth der mittleren Weglänge, da die Molecularausdehnung nicht berücksichtigt ist. Um die wirkliche Weglänge  $L_2$  zu bekommen, muss eine gewisse Grösse, die wir mit  $x/2$  bezeichnen wollen, von  $L_2'$  abgezogen werden.

Stiesse das betrachtete Molecül nur auf Molecüle des

1) Van der Waals, l. c. p. 56.

zweiten Gases, so wäre  $x = \xi_2$ ; träfe es dagegen nur mit denjenigen des ersten zusammen, so wäre  $x = \sigma$ . In unserem Falle ist also:

$$x = \frac{\mu_2 G_2 \xi_2 + \mu_1 G_1 \sigma}{\mu_2 G_2 + \mu_1 G_1} = \frac{\mu_2 \xi_2 + \mu_1 \sigma}{\mu_2 + \mu_1}.$$

Dadurch wird:

$$L_2 = L_2' - \frac{x}{2} = \frac{1 - \frac{1}{2} \mu_2 \xi_2 - \frac{1}{2} \mu_1 \sigma}{\mu_1 + \mu_2}$$

oder:

$$\frac{L_2}{L_1} = 1 - \frac{1}{2} \mu_2 \xi_2 - \frac{1}{2} \mu_1 \sigma.$$

Setzen wir die Werthe von  $\mu_2$  und  $\mu_1$  aus (16) und diejenigen von  $N_1$  und  $N_2$  aus (13) ein<sup>1)</sup>, so erhalten wir die folgenden zwei Hauptformeln für die Partialdrucke der beiden Gase im Gasgemische. Die zweite Formel ergibt sich aus der ersten einfach durch Vertauschung der Indices:

$$(17) \quad \begin{cases} (p_2 + A_{21} + A_{22}) \left[ v - \frac{\sqrt{2}}{2} \pi \frac{M_2}{m_2} \xi_2^3 - \frac{\pi}{2} \frac{M_1}{m_1} \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1}} \cdot \sigma^3 \right] = R_2' T \\ (p_1 + A_{12} + A_{11}) \left[ v - \frac{\sqrt{2}}{2} \pi \frac{M_1}{m_1} \xi_1^3 - \frac{\pi}{2} \frac{M_2}{m_2} \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_2}} \cdot \sigma^3 \right] = R_1' T \end{cases}$$

In dieser Gestalt eignen sich die Formeln (17) nicht gut zu Rechnungen. Durch Einführung bekannter Grössen werden sie aber eine bequemere Form erhalten. Zu diesem Zweck bezeichnen wir wieder durch  $(v_2)_0$  und  $(v_1)_0$  das Volumen, welche das zweite, resp. erste Gas bei 0° unter dem Drucke einer Atmosphäre annimmt. Die Clausius'sche Zustandsgleichung kann folgendermassen geschrieben werden:

$$(18) \quad (p_2 + A_{23}) [v - b_2 (v_2)_0] = R_2 \cdot (v_2)_0 T,$$

wo:

$$(v_2)_0 = c' \cdot \frac{M_2}{m_2}.$$

$b_2$  ist ebenfalls für jedes einzelne Gas als eine bekannte Grösse anzusehen, und es muss in den Formeln (17) an Stelle von  $\xi_2$  eingeführt werden.

Setzt man  $M_1$  in der ersten der beiden Formeln (17) gleich Null, so ergibt sich durch Vergleichung mit Formel (18):

$$\xi_2^3 = \frac{2c'}{\pi \sqrt{2}} b_2; \quad R_2' = (v_2)_0 R_2,$$

$$\text{und analog:} \quad \xi_1^3 = \frac{2c'}{\pi \sqrt{2}} b_1; \quad R_1' = (v_1)_0 R_1.$$

1) Beide Gase haben das gemeinsame Volumen  $v$ .

Führen wir nun folgende Bezeichnungen ein:

$$(19) \quad \left\{ \begin{aligned} \sigma' &= \frac{\sqrt[3]{b_1} + \sqrt[3]{b_2}}{2}, \\ b_{21} &= \frac{(v_1)_0}{(v_2)_0} \cdot \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{2 m_1}} \cdot \sigma'^3, & b_{12} &= \frac{(v_2)_0}{(v_1)_0} \cdot \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{2 m_2}} \cdot \sigma'^3. \end{aligned} \right.$$

so folgt, wie man ohne Schwierigkeit erkennt, da:

$$(20) \quad \left\{ \begin{aligned} c' &= \frac{m_2}{M_2} (v_2)_0 = \frac{m_1}{M_1} (v_1)_0 \\ (p_2 + A_{22} + A_{21}) \left[ \frac{v}{(v_2)_0} - b_2 - b_{21} \right] &= R_2 T, \\ (p_1 + A_{11} + A_{12}) \left[ \frac{v}{(v_1)_0} - b_1 - b_{12} \right] &= R_1 T. \end{aligned} \right.$$

Diese Schlussformeln ermöglichen die Berechnung der wirklichen Partialdrucke  $p_1$  und  $p_2$  der beiden Gase im Gemisch; sie stellen die verallgemeinerte Zustandsgleichung eines Gases in einer Mischung dar, und sind infolge ihrer symmetrischen Gestalt für die Rechnung besonders bequem;  $b_2$  und  $b_1$ , sowie auch  $R_2$  und  $R_1$  sind für jedes einzelne Gas als bekannt zu betrachten. Die anderen von der räumlichen Ausdehnung der Moleküle abhängigen Glieder  $b_{21}$  und  $b_{12}$  ergeben sich aus den Gleichungen (19). Die Cohäsionsglieder sind aus den Gleichungen (11) und (12) zu entnehmen.

#### Prüfung der vorggeführten Theorie.

Die erste Anwendung der vorggeführten Theorie machen wir auf die Versuche Andrews' über die Zusammendrückbarkeit eines Gemisches von 3 Vol.  $\text{CO}_2$  und 4 Vol.  $\text{N}_2$ . Diese Versuche sind besonders umfangreich, und da sie bei sehr hohen Drucken ausgeführt sind, werden etwaige Unvollkommenheiten der Theorie bald zum Vorschein kommen. Hier muss gleich darauf aufmerksam gemacht werden, dass die erste Clausius'sche Zustandsgleichung, welche die Grundlage der vorggeführten Theorie bildet, nach Clausius selbst nicht ganz richtig ist<sup>1)</sup>; deshalb werden für sehr grosse Compressionen ziemlich abweichende Resultate zu erwarten sein.

1) Clausius gab später dieser Gleichung eine complicirtere Form. Wied. Ann. 14. p. 279. 692. 1881. Für  $\text{CO}_2$  bei einem Druck von 223 Atm. und bei einer Temperatur von  $64^\circ$  war der Unterschied zwischen

Es scheint sich nun bei der Anwendung der Theorie herauszustellen, dass, wenn zwei ungleichartige Molecüle sich in sehr grosser Nähe befinden, neue Kräfte auftreten. Wir wurden oben bei der Betrachtung des molecularen Kraftgesetzes zu der Annahme geführt, dass auch die Molecüle sich nach dem Newton'schen Gesetz anziehen; doch zeigen die Beobachtungen von Andrews, dass wenn zwei ungleichartige Molecüle sehr benachbart sind, sie sich etwas schwächer anziehen, als es das Newton'sche Gesetz fordern würde; für grössere Entfernungen der Molecüle von einander scheint dieses dagegen richtig zu sein.

Dass verschiedenartige Molecüle unter Umständen sich nicht gerade streng nach dem Newton'schen Gesetz anziehen werden, kann man auch aus anderen Gründen vermuthen. Wüllner sagt z. B. bei der Betrachtung der verschiedenen Aggregatzustände der Materie<sup>1)</sup>: „Wir müssen deshalb schliessen, dass die zwischen den Molecülen thätigen Kräfte nicht lediglich von der Masse und den Abständen der Molecüle, sondern auch von der Natur derselben abhängig sind.“ Wenn andererseits die Anziehung zweier sehr nahe benachbarter Molecüle bloss von ihren Massen und ihrer gegenseitigen Entfernung abhängig wäre, so könnte man erwarten, dass verschiedenartige Flüssigkeiten in beliebigen Verhältnissen sich mischten, was doch bekanntlich keineswegs der Fall ist.

Ueber die Natur dieser neuen Kräfte wissen wir nichts.

Die Beobachtungen von Andrews zeigen nur, dass sie bei sehr hohen Compressionen, also bei sehr kleinen relativen Entfernungen der ungleichartigen Molecüle zum Vorschein kommen. Diese neuen Kräfte müssen folglich in der verallgemeinerten Zustandsgleichung auch berücksichtigt werden, was in folgender Weise geschah:

In der Formel:

$$F = \kappa \cdot m_1 \cdot \frac{1}{r^n},$$

dem beobachteten und nach der ersten Clausius'schen Formel berechneten Werth des Druckes fast 21 Atm. Siehe Wüllner, Lehrb. der Experimentalphys. 3. p. 116. IV. Aufl.

1) Wüllner, Lehrbuch der Experimentalphysik. 4. Aufl. 1. p. 194.

welche die Kraft darstellt, welche das Molecül  $m_1$  die Einheit der Masse des Molecüls  $m_2$  anzieht, wurde der Proportionalitätsfactor  $\alpha$  mit einem aus den Beobachtungen selber zu ermittelnden Parameter  $x$  multiplicirt; nach dem vorher gesagten muss  $x < 1$  sein.

Es ist sehr leicht einzusehen, dass durch die Einführung dieses Parameters  $x$  die Gleichungen (11) nur insoweit geändert werden, als  $a_{21}$  und  $a_{12}$  den Factor  $x^{1/2}\beta_{21}$  und  $\beta_{12}$  den Factor  $x$  bekommen.

Es ergab sich aus Andrews' Beobachtungen, dass  $x$  im Mittel zwischen 0,8 und 0,9 liegt; ich habe für die Covolumina  $\beta_{21}$  und  $\beta_{12}$   $x$  einfach gleich 0,9 gesetzt<sup>1)</sup>, denn bei der Berechnung des Covolumens kommt es nicht auf die genaue Kenntniss dieses Parameters  $x$  an, da  $\beta$  nur einen sehr kleinen Einfluss auf die Grösse der Cohäsion hat.

In dieser Weise, durch Vervollständigung der vorliegenden Zustandsgleichungen, sind die Berechnungen durchgeführt worden. Die benutzten Constanten waren die folgenden:

Kohlensäure.  
 $a_2 = 2,093\ 5$   
 $\beta_2 = 0,000\ 977$   
 $b_2 = 0,000\ 843$   
 $R_2 = 0,003\ 688$   
 $m_2 = 43,9$

$$\frac{(v_1)_0}{(v_2)_0} = \frac{4}{3}$$

Stickstoff.  
 $a_1 = 0,446\ 4$   
 $\beta_1 = 0,000\ 263$   
 $b_1 = 0,001\ 359$   
 $R_1 = 0,003\ 663$   
 $m_1 = 28,0$

$$\frac{(v_2)_0}{(v_1)_0} = \frac{3}{4}$$

In den folgenden Tabellen sind die Resultate dieser Rechnungen zusammengestellt; hierin bedeuten:

$v$  das von der Mischung eingenommene Volumen,  
 $t$  die Temperatur der Mischung,

$p_1$  den nach der Theorie berechneten Partialdruck des Stickstoffs,  
 $p_2$  den nach der Theorie berechneten Partialdruck der Kohlensäure,

$p_g$  den beobachteten (corrigirten) Gesamtdruck,

$\delta$  die Differenz  $(p_1 + p_2 - p_g)$ <sup>2)</sup>

1) Für  $a_{21}$  und  $a_{12}$  dagegen die über den Tabellen gegebenen Werthe.

2)  $p_1$ ,  $p_2$ ,  $p_g$  und  $\delta$  sind in Atmosphären ausgedrückt.

Erste Beobachtungsreihe ( $x = 0,877$ ).

$v$	$t$	$P_1$	$P_2$	$P_1 + P_2$	$P_g$	$\delta$
0,02138	2,32°	26,08	17,16	43,24	43,30	- 0,06
1805	2,34	30,78	19,69	50,42	50,36	+ 0,06
1681	2,08	32,89	20,78	53,67	53,52	0,15
1575	2,38	35,08	21,88	56,96	56,85	0,11
1455	2,06	37,81	23,17	60,98	60,85	0,13
1338	2,10	41,01	24,63	65,64	65,42	0,22
1229	2,16	44,53	26,15	70,68	70,43	0,25
998	2,21	51,44	29,95	84,39	84,03	0,36
881	2,21	61,42	32,21	93,63	93,33	0,30
772	2,17	69,84	34,49	104,3	104,2	0,1
668	2,21	80,59	36,83	117,4	117,4	0,0
568	2,25	94,97	39,08	134,1	134,9	- 0,8

Zweite Beobachtungsreihe ( $x = 0,857$ ).

$v$	$t$	$P_1$	$P_2$	$P_1 + P_2$	$P_g$	$\delta$
0,02350	7,50°	24,37	16,34	40,71	40,79	- 0,08
2231	7,50	25,65	17,08	42,73	42,78	- 0,05
2109	7,50	27,09	17,92	45,01	44,99	+ 0,02
1987	7,53	28,71	18,82	47,53	47,49	0,04
1744	7,51	32,62	20,94	53,56	53,36	0,20
1625	7,59	34,96	22,17	57,13	56,88	0,25
1512	7,50	37,49	23,43	60,92	60,68	0,24
1391	7,50	40,67	24,96	65,63	65,25	0,38
1274	7,50	44,30	26,64	70,94	70,30	0,64
1149	7,50	49,00	28,68	77,68	76,88	0,80
1054	7,51	53,31	30,44	83,75	83,84	- 0,09 <sup>1)</sup>
926	7,50	60,52	33,11	93,63	92,80	+ 0,83
808	7,08	69,09	35,80	104,9	103,5	1,4
691	7,48	80,95	39,11	120,1	117,6	2,5
495	7,54	114,8	45,33	160,1	160,1	0,0
422	7,50	137,5	48,05	185,6	188,6	- 3,0
404	7,49	144,8	48,84	193,6	197,5	- 3,9
332	7,50	186,8	53,44	240,2	254,8	-14,6
272	7,49	254,6	63,49	318,1	356,9	-38,8

Dritte Beobachtungsreihe ( $x = 0,857$ ).

$v$	$t$	$P_1$	$P_2$	$P_1 + P_2$	$P_g$	$\delta$
0,02445	31,35°	25,74	17,66	43,40	43,51	- 0,11
2055	31,31	30,56	20,59	51,15	51,21	- 0,06
1795	31,21	34,94	23,12	58,06	58,07	- 0,01
1542	31,40	40,64	26,32	66,96	66,96	0
1337	31,14	46,79	29,55	76,34	76,30	+ 0,04
1045	31,06	59,83	35,86	95,69	95,33	0,36
816	31,36	76,97	43,14	120,1	119,1	1,0
586	31,35	108,9	54,08	163,0	161,9	1,1
377	31,30	182,6	72,96	255,6	262,8	- 7,2

1) Die Zahlen der 11. Zeile sind, wie oben erwähnt, nicht ganz sicher.

Vierte Beobachtungsreihe ( $\alpha = 0,804$ ).

$v$	$t$	$p_1$	$p_2$	$p_1 + p_2$	$p_g$	$\delta$
0,02635	48,22°	25,47	17,81	43,28	43,13	+ 0,15
2239	48,11	29,98	20,67	50,65	50,48	+ 0,17
1929	48,48	34,87	23,67	58,54	58,85	— 0,31
1662	48,43	40,50	27,03	67,53	68,03	— 0,50
1448	48,66	46,58	30,54	77,12	77,39	— 0,27
896	48,38	76,08	45,69	121,8	121,4	+ 0,4
646	48,49	107,8	59,38	167,2	166,3	+ 0,9
430	48,47	172,8	82,63	255,4	269,8	— 14,4

Die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung ist als eine befriedigende zu bezeichnen. In der That werden erst bei sehr hohen Compressionen die Abweichungen bedeutend; aber es war auch kaum anders zu erwarten, da nach dem oben Gesagten der Parameter  $\alpha$  keine Constante sein kann, sondern für abnehmende Abstände der Molecüle selbst kleiner werden muss. Dieser Umstand konnte hier jedoch nicht in Betracht gezogen werden, da wir über die Natur jener Kräfte, welche hier ins Spiel kommen, nichts wissen. Deswegen musste die berechnete wechselseitige Cohäsion zu gross und demnach der Gesamtdruck zu klein ausfallen.

Die auffallend grossen Abweichungen in den letzten Zahlen der Tabellen 2, 3 und 4 könnten auch theilweise daher rühren, dass der corrigirte Gesamtdruck  $p_g$  der Mischung bei sehr grossen Compressionen etwas fehlerhaft sein mag; denn der am Wasserstoffmanometer beobachtete Druck erfordert zuweilen ganz beträchtliche Correctionen.<sup>1)</sup> Nun aber sind die Constanten in der Clausius'schen Zustandsgleichung, welche zur Bestimmung dieser Correctionen gedient haben, keineswegs als definitiv festgestellt zu betrachten, wie Sarrau selbst ausdrücklich bemerkt.<sup>2)</sup> („Aussi . . . ne peuvent-ils être admis que sous les plus expresses réserves.“)

Andererseits ist es wohl möglich, dass die manometrischen Angaben bei sehr hohen Drucken mit einer von den Wänden verursachten Fehlerquelle behaftet sind, welche jedoch bei solchen Untersuchungen nie berücksichtigt wird.

1) Maximale Correction 73 Atmosphären.

2) Sarrau, *Compt. rend.* 94. p. 846. 1882.

In der That bemerkt Hannay<sup>1)</sup>, dass Manometer mit kleinem Durchmesser verhältnissmässig grössere Drucke als Manometer mit grösserem Durchmesser zeigen. Wäre keine störende Ursache vorhanden, so müssten die Angaben unabhängig vom Durchmesser des Rohres sein.

Schliesslich muss ich noch bemerken, dass die Constanten für Stickstoff und Kohlensäure, welche diesen Rechnungen zu Grunde liegen, auch etwas unsicher sind, was den berechneten Gesamtdruck beträchtlich beeinflussen kann. Wenn wir z. B. in dem Werthe von  $b_1$  für Stickstoff einen Fehler von 0,0<sub>3</sub>1 voraussetzen, so würde das in dem berechneten letzten Druck der zweiten Tabelle schon

16<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Atmosphären

ausmachen. Aus allen diesen Gründen können wir den letzten Zahlen der vorliegenden Tabellen kein besonderes Gewicht beilegen.

Vergleichen wir nun die wirklichen Partialdrucke der beiden Gase, wie ich die Grössen  $p_1$  und  $p_2$  in diesen Tabellen bezeichnen will mit den nach dem Dalton'schen Gesetz berechneten (vgl. frühere Tabellen p. 597—598), so ergibt sich aus den beiden Tabellen, welche der ersten Beobachtungsreihe entsprechen, dass die wirklichen Partialdrucke des Stickstoffs und der Kohlensäure,  $p_1$  und  $p_2$ , immer kleiner sind als die nach dem Dalton'schen Gesetz berechneten, welche ich zur Unterscheidung durch  $p_1'$  und  $p_2'$  bezeichnen werde. Obgleich also  $p_2$  kleiner ausfällt als  $p_2'$ , müsste doch zuletzt unter diesem Drucke die Kohlensäure schon flüssig werden. Da dies aber in Wirklichkeit nicht der Fall ist, reicht also der Druck, welcher der Spannkraft des gesättigten Dampfes der reinen Kohlensäure entspricht, unter diesen Umständen nicht mehr aus, die Kohlensäure flüssig zu machen; wir wissen ja auch, dass die kritische Temperatur der Kohlensäure in diesem Gemische erheblich erniedrigt wird.

Dieselben Bemerkungen gelten auch für die Tabellen II;  $p_1$  und  $p_2$  fallen ebenfalls kleiner aus als  $p_1'$  und  $p_2'$ ; die letzten wirklichen Partialdrucke werden jedoch grösser als die nach dem Dalton'schen Gesetze berechneten; trotzdem

1) Hannay, Proc. Roy. Soc. 31. p. 520. 1881.



wird die Kohlensäure nicht flüssig. Der wirkliche Partialdruck der Kohlensäure nimmt bei Verkleinerung des Volumens immer noch stetig zu, während der nach dem Dalton'schen Gesetze berechnete, wie man aus der früheren Tabelle sehen kann, bei weiterer Verkleinerung des Volumens anfängt abzunehmen, was darauf hindeutet, dass wir uns auf dem charakteristischen Curvenstück der Isotherme befinden müssen.

Auch in den Tabellen III und IV sind  $p_1$  und  $p_2$  im allgemeinen kleiner als  $p_1'$  und  $p_2'$ ; in Tab. IV ist jedoch der Unterschied zwischen  $p_1$  und  $p_1'$ , sowie auch zwischen  $p_2$  und  $p_2'$  (mit Ausschluss der letzten Zahlen) sehr gering. Dass bei sehr grossen Compressionen die wirklichen Partialdrucke verhältnissmässig grösser ausfallen, kann man sich dadurch erklären, dass bei kleinen Volumina die räumliche Ausdehnung der Molecüle die überwiegende Rolle spielt.

Wir wenden uns jetzt zu den anderen Beobachtungen, und zwar zuerst zu denjenigen von Guglielmo und Musina.

Da diese und die weiter unten zu besprechenden Versuche immer bei verhältnissmässig kleinen Compressionen erfolgten, wo also der durchschnittliche Abstand der Molecüle gross war, so brauchen wir auf jene neuen, vorher erwähnten Molecularkräfte hier keine Rücksicht zu nehmen, und können also die Formeln in ihrer einfachen Gestalt anwenden. Da aber diese Beobachtungen alle unmittelbar den Werth von  $\Delta$  geben, so muss dasselbe zuerst aus den früheren Gleichungen abgeleitet werden.

$$\text{Es ist:} \quad \Delta = p_2' + p_1' - (p_2 + p_1).$$

Diese Partialdrucke ergeben sich aus den Formeln (18) und (20). Es folgt daraus, wenn man bedenkt, dass bei diesen kleinen Compressionen  $(b/(v/(v_0)))^2$ , sowie das Covolumen  $\beta$  gegen  $v/(v_0)$  vernachlässigt werden darf (siehe Formeln (11)):

$$(21) \quad \Delta = \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{a_{31}}{\left( \frac{v}{(v_2)_0} \right)^3} + \frac{a_{12}}{\left( \frac{v}{(v_1)_0} \right)^3} \right) - T \left[ \frac{R_2 \cdot b_{21}}{\left( \frac{v}{(v_2)_0} \right)^3} + \frac{R_1 \cdot b_{12}}{\left( \frac{v}{(v_1)_0} \right)^3} \right] \right].$$

Um  $\Delta$  in Millimetern auszudrücken, muss es noch mit 760 multiplicirt werden.

Gl. (21) lässt deutlich erkennen, dass  $\Delta$ , welches sich als eine Differenz zweier Glieder darstellt, positiv oder negativ

ausfallen kann, je nach der relativen Grösse der beiden Summanden.

Ehe ich zur Anwendung der Formel (21) übergehe, muss ich kurz andeuten, wie die charakteristischen Constanten  $a$  und  $b$  für einige Körper berechnet worden sind.

Bezeichnen wir durch  $p_k$  den kritischen Druck, durch  $v_k$  das kritische Volumen und durch  $T_k$  die absolute kritische Temperatur eines Körpers, so berechnen sich bekanntlich<sup>1)</sup> bei Zugrundelegung der Clausius'schen Zustandsgleichung diese drei unbekannten Grössen aus folgenden drei Gleichungen:

$$\left[ p + \frac{a}{T(v + \beta)^2} \right] (v - b) = RT, \quad \frac{dp}{dv} = 0, \quad \frac{d^2p}{dv^2} = 0.$$

Als Lösung dieses Systems von Gleichungen erhalten wir die folgenden Werthe für  $v_k$ ,  $p_k$  und  $T_k$ :

$$(22) \quad v_k = 3b + 2\beta, \quad (23) \quad p_k = \frac{a}{27 T_k (b + \beta)^2},$$

$$(24) \quad T_k^2 = \frac{8a}{27(b + \beta)R}.$$

Der kritische Druck und die kritische Temperatur sind, obgleich zuweilen die von verschiedenen Experimentatoren angegebenen Werthe nicht sehr gut untereinander übereinstimmen, als bekannt zu betrachten. Um  $b$  getrennt von  $\beta$  zu erhalten, müssten wir das kritische Volumen der betreffenden Substanz kennen; leider liegen aber keine zuverlässigen Zahlenangaben über die kritischen Volumina der Körper vor. Diese Schwierigkeit wurde in folgender Weise zu umgehen gesucht.

Es ist ersichtlich, dass die Gleichungen (23) und (24) sich nicht nur aus der Clausius'schen Zustandsgleichung ergeben, sondern auch aus der Formel:

$$\left[ p + \frac{a}{T v^3} \right] [v - (b + \beta)] = RT.$$

Diese vereinfachte, allerdings nur annähernd richtige Zustandsgleichung wurde statt der allgemeinen Clausius'schen benutzt und überall  $b$  durch  $(b + \beta)$  ersetzt, wie es

1) Vgl. z. B. Sarrau, Compt. rend. 94. p. 699. 1882.

sich au  
peratu  
H  
sein.<sup>1)</sup>

Aethyl  
Schwefl  
Schwefl  
Luft<sup>2)</sup>

A  
sphäre  
ches  
Druck  
D  
gaben  
chung  
berech  
die S

t  
h  
A

Aeth  
Beoba  
Berech

stim  
beson  
zügli

1  
2  
der G  
pressi  
3  
für V

sich aus dem kritischen Druck und aus der kritischen Temperatur des betreffenden Körpers ergibt.

Hier mögen die Constanten zunächst zusammengestellt sein.<sup>1)</sup>

	$T_k$	$p_k$	$\sigma$	$h + \beta$	$R$
Aethyläther . . . .	463,0°	36,9 Atm.	16,78	0,00603	0,003865
Schweflige Säure . .	428,4	78,9	5,84	0,00253	0,003732
Schwefelkohlenstoff	544,8	74,7	13,28	0,00348	0,003828
Luft <sup>2)</sup> . . . . .	—	—	1,055	0,00294	0,003666

Auch hier ist als Einheit der Drucke der einer Atmosphäre, als Einheit der Volumina dasjenige Volumen, welches die gegebene Menge Substanz bei 0° und unter dem Druck einer Atmosphäre einnehmen würde, angenommen.

Die Beobachtungen Guglielmo's und Musina's ergaben die folgenden Werthe für die Grösse der Abweichungen  $\Delta$ . Daneben befinden sich die nach der Theorie berechneten Werthe von  $\Delta$ ;  $t$  bedeutet die Temperatur,  $h$  die Spannkraft des Schwefelkohlenstoffdampfes.

Schwefelkohlenstoff — Luft.

$t$	30,2	28,8	29,1	29,0	29,2	28,3° C.	M. W. 29,1° C.
$h$	375	370	414	365	397	404 mm.	M. W. 388 mm.
$\Delta$ (beob.)	1,1	1,0	0,7	1,0	1,3	1,6 mm.	M. W. 1,1 mm.

Aus den Berechnungen ergibt sich:  $\Delta = 1,9$  mm.

Aethyläther — Luft.	Aether — Wasserstoff.	Aether — Kohlensäure.
Beobachtet $\Delta = 2,3$ mm.	Beobachtet $\Delta = 1,6$ mm.	Beobachtet $\Delta = 6,3$ mm.
Berechnet $\Delta = 2,6$	$\Delta = 0,9$	Berechnet $\Delta = 5,0$
	M. W. $\Delta = 1,3$ mm.	
	Berechnet $\Delta = -1,3$	

Ausgenommen bei Aether — Wasserstoff ist die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung eine gute, insbesondere wenn man die Unsicherheit bedenkt, welche bezüglich der beobachteten Werthe von  $\Delta$  selber herrscht.<sup>3)</sup>

1) Tabellen von Landolt u. Börnstein, p. 62. Berlin 1883.

2) Diese Constanten sind aus den von O. E. Meyer (kinetische Th. der Gase, p. 74) aus den Beobachtungen Regnault's über die Compressibilität der Luft berechneten abgeleitet.

3) Ich habe schon hervorgehoben, dass die Werthe der Constanten für Wasserstoff als etwas unsicher zu betrachten sind.

Anwendung der Theorie auf die Beobachtungen von Braun. Die Constanten für verschiedene hier vorkommende Gase, welche ebenfalls theilweise bei den Beobachtungen Guglielmo's und Musina's vorkamen, habe ich Sarrau entnommen.<sup>1)</sup> Nur für Kohlensäure habe ich wieder die von Blümcke<sup>2)</sup> berechneten Constanten benutzt.

	$\Delta$	
	Beobachtet	Berechnet
SO <sub>2</sub> — CO <sub>2</sub>	+ 5,3 mm (R) + 3,9 (F)	+ 3,7 mm
SO <sub>2</sub> — H <sub>2</sub>	+ 1,6 (R) + 0,16 (F)	— 0,57
SO <sub>2</sub> — N <sub>2</sub>	+ 2,7 (R) + 1,3 (F)	+ 1,3
CO <sub>2</sub> — Luft	+ 0,36	+ 1,2
CO <sub>2</sub> — H <sub>2</sub>	— 0,04	— 0,18
Luft — H <sub>2</sub>	— 0,22	— 0,71
N <sub>2</sub> — H <sub>2</sub>	— 0,43	— 0,45

Wenn man die abweichenden Werthe bedenkt, die man bei den beobachteten Grössen  $\Delta$  nach Reduction wegen der Abweichungen vom Boyle-Mariotte'schen Gesetz nach Regnault oder Fuchs erhält<sup>3)</sup>, ist wiederum die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtungen als eine gute zu bezeichnen. Die Zahlen haben denselben Verlauf, und auch die negativen Werthe von  $\Delta$ , die auf den ersten Blick auffallen könnten, ergeben sich aus der theoretischen Formel.

Anwendung der Theorie auf den kritischen Zustand.

Wir haben früher gesehen, dass aus der Clausius'schen Zustandsgleichung sich folgende Gleichung (Formel 24) für das Quadrat der kritischen Temperatur des Körpers (2), ausgedrückt durch die charakteristischen Constanten derselben, ergibt:

$$T_2^2 = \frac{8 a_2}{27 (b_2 + \beta_2) R_2}.$$

$T_2$  ist die normale kritische Temperatur. Die durch das indifferente Gas abgeänderte kritische Temperatur ergibt

1) Compt. Rend. 94. p. 847. 1882. Für diese Gase konnte die ursprüngliche Clausius'sche Zustandsgleichung benutzt werden, doch war hier  $\beta$  gegen  $v/(v)_0$  immer zu vernachlässigen.

2) Beibl. 12. p. 458. 1888.

3) Siehe die Beobachtungen Braun's. Wied. Ann. 34. p. 943. 1888.

sich auf analoge Weise aus der verallgemeinerten Zustandsgleichung (20). Bezeichnen wir diese abgeänderte kritische Temperatur durch  $T'_2$ , so folgt, bei Vernachlässigung von Gliedern von der Ordnung  $(\beta/(v/(v)_0))^2$ :

$$(25) \quad T'^2_2 = \frac{8(a_2 + a_{21})}{27(b_2 + b_{21} + \beta)R_2},$$

wo  $\beta = \frac{a_2\beta_2 + a_{21}\beta_{21}}{a_2 + a_{21}}$  ist.

Obgleich Formel (25) auf theoretischem Wege abgeleitet worden ist, betrachte ich sie doch nur als eine provisorische Gleichung; denn die verallgemeinerte Zustandsgleichung eines Körpers bei Anwesenheit eines Gases, aus welcher diese Gleichung abgeleitet wurde, ist, wie wir bei der Prüfung der Theorie an den Beobachtungen Andrews' sahen, nicht vollständig richtig. Es schienen eben bei grossen Compressionen neue Kräfte aufzutreten, welche die Einführung des Parameters  $x$  erforderten.

Deshalb kann Gleichung (25) bei grossen Werthen des Verhältnisses  $(v_1)_0/(v_2)_0$ , solange der Parameter  $x$  unbekannt ist, keine richtigen Resultate liefern. Für kleine Werthe von  $(v_1)_0/(v_2)_0$  kann sie indessen als richtig betrachtet werden.

Hier kommt es nicht so darauf an, einen genauen Ausdrück für die Erniedrigung der kritischen Temperatur zu bekommen; denn eine Verification der vorstehenden Gleichung ist leider im allgemeinen nicht möglich, weil die Constanten  $b$  und  $\beta$ , welche in ihr vorkommen, nicht getrennt bekannt sind. Ich lege blos Gewicht auf das Princip, nach welchem die Aenderung der kritischen Temperatur einer Flüssigkeit zu berechnen ist. Zuerst ist zu untersuchen, welche Aenderung in der normalen Zustandsgleichung des Körpers durch das andere Gas hervorgebracht wird; wenn diese Aenderung bekannt ist, so kann man die neue kritische Temperatur berechnen.

Nur auf die Beobachtungen Andrews' soll diese Formel angewendet werden;  $(v_1)_0/(v_2)_0$  hat hier einen grossen Werth, doch wird dies nicht hinderlich sein, da wir aus der Zusammendrückbarkeit des Gemisches den Werth des Parameters  $x$  kennen.<sup>1)</sup>

1)  $a_{21}$  wird den Factor  $x^{3/2}$  und  $\beta_{21}$  den Factor  $x$  bekommen.

Obgleich die Beobachtungen im allgemeinen sehr constante Werthe von  $x$  ergeben, scheinen doch bei kleineren Volumina auch die Werthe von  $x$  kleiner zu sein, was sich nach dem vorher Gesagten auch erwarten liess. Bei den Beobachtungen Andrews', aus welchen ich diese Werthe von  $x$  berechnet habe, hat sich die Bildung einer Flüssigkeit nie wahrnehmen lassen; hier, bei der Berechnung der kritischen Temperatur, handelt es sich aber gerade um das Uebergangsstadium einer Flüssigkeit, und da in flüssigem Zustande die Molecüle im allgemeinen viel näher aneinander gelagert sind als im gasförmigen, so wird der Werth von  $x$  verhältnissmässig auch viel kleiner ausfallen. Deshalb habe ich zur Berechnung der erniedrigten kritischen Temperatur der Kohlensäure den kleinsten aus Andrews' Beobachtungen sich ergebenden Werth von  $x$  genommen, nämlich:

$$x = 0,679.$$

Mit diesem Werth sind die kritischen Temperaturen der beiden von Andrews untersuchten Gemische nach der oben entwickelten Theorie berechnet:

Erstes Gemisch: 8 Vol.  $\text{CO}_2$  mit 4 Vol.  $\text{N}_2$ :

Berechnete kritische Temperatur =  $-24^\circ \text{C}$ .

Beobachtete " " =  $-20^\circ \text{C}$ .

Zweites Gemisch: 3,43 Vol.  $\text{CO}_2$  mit 1 Vol.  $\text{N}_2$ :

Berechnete kritische Temperatur =  $+15^\circ \text{C}$ .

Beobachtete " " =  $+14^\circ \text{C}$ .

Formel (25) lässt auch bei einer passenden Combination der in ihr vorkommenden Grössen die Möglichkeit solcher Fälle erkennen, wo die kritische Temperatur  $T'_2$  selbst ausserhalb derjenigen,  $T_1$  und  $T_2$ , der Bestandtheile liegen kann.

Bemerkung. In ähnlicher Weise, wie man die Aenderung der kritischen Temperatur berechnet, kann man aus der verallgemeinerten Zustandsgleichung die Aenderung des kritischen Druckes bestimmen.

Phys. Inst. der Univ. Strassburg i. E.

X. U

W  
electro  
Metall  
Art vo  
tromo  
seien  
knüpft  
treten

E  
Ausbil  
einer  
M | E  
noch  
Zeitpu  
Funct  
(abges  
die Re  
hypot  
langt.

D  
fläche  
gezeig  
Kenn  
und b  
Sie la  
Tropf  
weiche

1)  
Potenti  
und mi  
2)  
3)  
Ann.

**X. Ueber die Ausbildungszeit der electromotorischen Kraft Quecksilber|Electrolyt;  
von F. Paschen.**

(Hierzu Taf. VI Fig. 3–12.)

Wir wollen annehmen, dass bei dem Zustandekommen der electromotorischen Kraft <sup>1)</sup> an der Grenzfläche zwischen einem Metall *M* und einem Electrolyten *E* eine Bewegung irgend welcher Art von Ionen, also von träger Masse, stattfindet. Die electromotorische Kraft und die hypothetische Ionenbewegung seien nach irgend welchen Gesetzen so miteinander verknüpft, dass die eine nicht ohne die andere in Erscheinung treten kann.

Es folgt, dass die electromotorische Kraft Zeit zu ihrer Ausbildung braucht und zwar in folgendem Sinne: Während einer gewissen Zeitdauer nach der Bildung der Grenzfläche *M|E* findet noch keine Ionenbewegung statt, und es tritt noch keine Ladung der Fläche ein. Von einem bestimmten Zeitpunkte an beginnt Beides. Die Ladung schreitet als Function der Zeit voran <sup>2)</sup> und endigt nach bestimmter Zeit (abgesehen von langsamen Zunahmen, von welchen später die Rede ist). Gleichzeitig sind die Ionen in einen ebenfalls hypothetischen Gleichgewichtszustand zu dem Metalle gelangt. Es findet keine Bewegung mehr statt.

Dass der Zustand der Ladungslosigkeit für die Grenzfläche Quecksilber|Electrolyt herstellbar ist, habe ich früher gezeigt.<sup>3)</sup> Die folgenden Versuche bezwecken eine genauere Kenntniss der für diesen Zustand nothwendigen Bedingungen und beziehen sich ferner auf die bezeichnete Ladungscurve. Sie lassen gemäss unserer Annahme das Phänomen der Tropfelectrode in einem von früheren Anschauungen etwas abweichenden Lichte erscheinen und sind unabhängig von jeder

1) Soll im Folgenden ohne Sinnesunterschied mit: Spannungsdifferenz, Potentialdifferenz, Potentialsprung, electrische Differenz, Ladung bezeichnet und mit *e. K.* abgekürzt werden.

2) Soll Ladungsfuction oder Ladungscurve heissen.

3) F. Paschen, Wied. Ann. 41. p. 42. 1890.



specielleren Annahme über das Wesen des Potentialsprunges. Wir haben bereits früher zu der Erklärung unserer Strahlelectrode das Princip der Doppelschichten nicht benutzt. Es sei auch hier wieder ausser Betracht gelassen. Alle von mir früher und jetzt wieder an der Strahl- oder Tropfelectrode beobachteten Erscheinungen, lassen sich aus unserer allgemeinen Annahme einfach verstehen.

Zur Untersuchung gelangten Lösungen der vier Electrolyte  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $CuSO_4$ ,  $ZnSO_4$ , in deren Ladungscurven sich Verschiedenheiten erwarten liessen.<sup>1)</sup>

#### Der Beginn der Ladung

findet, wie früher gezeigt<sup>1)</sup>, für jede Strahlelectrode bei einem bestimmten Drucke statt. Je grösser cet. par. die Ausflussöffnung, desto kleiner ist dieser Druck. Er variirt für verschiedene Electrolyten. Es soll die Grösse ermittelt werden, von welcher die Ladung des richtig justirten Strahles (S) und insbesondere seine Ladungslosigkeit abhängt.

Wir messen zu dem Zwecke den Versuchsstrahl aus, indem wir seinen Querschnitt und die durch denselben pro Secunde fliessende Quecksilbermasse ermitteln.

Zwei heberförmig communicirende Näpfe  $N_1$  und  $N_2$  (Fig. 3) enthalten die gleiche Lösung E.  $N_1$  hält vorher eingeschüttetes Quecksilber  $Hg_1$ , welches durch Platin  $p$  abgeleitet wird. Ueber  $N_2$  fliessen zwei Strahlelectroden  $S_1$  und  $S_2$ .  $S_1$  ist die Versuchselectrode mit so weitem Rohr, dass sich die Höhe ihrer Quecksilbersäule  $h$  durch den Abfluss in 15 Minuten höchstens um 2 mm verringert.  $S_2$  ist eine 200 cm hohe Strahlelectrode. Bezüglich sonstiger Einzelheiten, speciell des benutzten Capillarelectrometers, verweise ich auf meine früheren Angaben.

Wir messen in folgender Reihenfolge:

1. die e. K.  $Hg_1 | E | S_2 = Hg | E$
2. „ „  $Hg_1 | E | S_1 = Hg | E - S_1 | E$
3. den Durchmesser des Strahles  $= 2r$
4. das Gewicht  $m_t$  des in bestimmter Zeit  $t$  abfliessenden Quecksilbers  $m$ .

1) F. Paschen, Wied. Ann. 41. p. 205. 1890. In der Zeile 1 dieser Seite 205 ist „Ladungsgeschwindigkeit“ statt „Ladungszeit“ zu lesen.

Die  
infolg  
Mess  
Mikr  
und  
mach  
mögli  
mit  
Rand  
von  
zugel  
Strah  
drei  
Bere  
nung  
höher  
Durch  
Druck  
ein 3  
ein 1  
deren  
im C  
änder  
schie  
risch  
suchs  
ander  
genom  
electr  
const  
gebo  
gesch  
gesta

1)  
Ich sp



Aus 1. und 2. ergibt sich  $S_1|E$ , die Ladung des Strahles. Die jedesmalige Wiederholung der Messung 1. war häufig infolge einer Veränderung der  $e. K. Hg|E$  nothwendig. Zur Messung 3. diente ein mit Ocularmikrometer versehenes Mikroskop. Ein Scalenintervall erschien ungefähr als  $\frac{1}{2}$  mm und bedeckte 0,00641 mm. Eine geeignete Beleuchtung machte die scharfe Einstellung der Ränder des Strahles möglich. Die meisten Strahlen erwiesen sich als Cylinder mit kreisförmigem Querschnitte. Bisweilen zeigte sich der Rand des Strahles etwas gewellt. Bei geringen Abweichungen von der Cylindricität wurden Mittelwerthe des Durchmessers zugelassen, z. B. betrug derselbe ( $2r$ ) bei einem 8 mm langen Strahl nahe der Ausflussöffnung 9,4 Ocularscalentheile, an drei mittleren Stellen 9,2, nahe dem Zerreißpunkte 9,5. Zur Berechnung diente die Zahl 9,3. Der aus derselben Oeffnung fließende Strahl hatte ferner bei verschiedenen Druckhöhen und verschiedener Länge fast immer den gleichen Durchmesser. Der obige 8 mm lange Strahl floss unter dem Drucke  $h = 110$  cm Quecksilber. Bei  $h = 55$  cm entstand ein 3,5 mm langer Strahl mit  $2r = 9,3$ . Unter  $h = 30$  cm ein 1 mm langer Strahl mit demselben Durchmesser  $2r = 9,3$ .

Nur sehr ruhige Strahlen wurden benutzt, d. h. solche, deren Zerreißpunkt nicht zuckte, bei denen die Einstellung im Capillarelektrometer sich während der Messung nicht veränderte, und welche im Mikroskope in völliger Ruhe erschienen. Trotzdem veränderten diese Strahlen ihre geometrische Gestalt im Laufe der vier- bis fünfstündigen Versuchsreihen. Aus diesem Grunde und, da der Strahl aus anderen Gründen überhaupt nur 4 bis 16 Ocularstriche dick genommen wurde, ist die Genauigkeit beschränkt, obwohl die electromotorischen Messungen die Genauigkeit derjenigen constanter Ketten besaßen.

Zur Messung 4. wurde ein Auffangelöffel  $L$  aus einem gebogenen Stück Glasrohr (Fig. 4) benutzt. Das Auffangen geschah nach einer Uhr, welche 5tel Sekunden abzulesen gestattete, 2 oder 3 Minuten ( $t$ ) lang.<sup>1)</sup> Der Fehler im An-

1) Das Auffangen besorgte häufig Hr. cand. math. H. Speitkamp. Ich spreche demselben hierfür meinen Dank aus.

fange und am Ende des Auffangens, betrug weniger als  $\frac{1}{5}$  Secunde. Das aufgefangene Quecksilber wurde in kleine Nöpfe entleert, mit Fliesspapier vorsichtig getrocknet und gewogen:

z. B. HCl spec. Gew. 1,095 Temp. = 21,1° C.

Die Lösung ist 12 Stunden vorher bereitet, die Anordnung Fig. 3 der Nöpfe  $N_1$  und  $N_2$  eine Stunde vorher zusammen- gestellt. Ebenso lange floss die Electrode  $S_2$  (vgl. p. 830) die Hg-Höhe  $h$  der Versuchselectrode  $S_1$  im Anfang = 39,3 cm am Ende = 39,1 cm.

- Comp. Druck
1.  $\overleftarrow{\text{Hg}_1 | \text{E} | \text{S}_1} = 0,5000$  Dan.  $\left. \begin{array}{l} + 66,4 \\ + 66,3 \\ + 66,9 \\ + 66,7 \end{array} \right\}$  am Anfange des Versuches  
am Ende des Versuches  
Mittel  $+ 66,6 = 0,5504$  Dan.
  2.  $\overleftarrow{\text{Hg}_1 | \text{E} | \text{S}_2} = 0,5000$  Dan.  $\left. \begin{array}{l} + 82,1 \\ + 82,3 \end{array} \right\} = 0,5632$  Dan.  
folglich  $\overrightarrow{\text{E} | \text{S}_1} = 0,0128$  Dan.
  3.  $\left. \begin{array}{l} 2r \text{ kurz an der Oeffnung} \\ \text{an drei mittleren Stellen} \\ \text{kurz über dem Zerreisspunkt} \end{array} \right\} \begin{array}{l} = 9,3 \\ = 9,3 \\ = 9,3 \end{array} \left. \begin{array}{l} \text{Conlar.} \\ \text{scanth.} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{also der Radius } r \\ \text{gleich } 0,0298 \text{ mm.} \end{array}$
  4. Das in  $t = 2$  Minuten aufgefangene Hg wog  $m = 8,508$  g.

Indem die analogen Messungen für verschiedene Höhen  $h$  wiederholt wurden, entstand die folgende Reihe:

1 Dan. = 1,0703 Volt.<sup>1)</sup>

$h$ cm	$m_{60^\circ}$ g	$\frac{2r}{\text{Oc. Sc.}}$	$\overleftarrow{\text{Hg}_1   \text{E}   \text{S}_2}$	$\overleftarrow{\text{Hg}_1   \text{E}   \text{S}_1}$	$\overrightarrow{\text{E}   \text{S}_1}$ Dan.	$\nu = \frac{m \cdot 1000}{t \cdot s \cdot r^2 \cdot \pi}$ mm/sec.
28,3	3,294	9,3	0,5641	0,5394	0,0246	1452
39,2	4,254	9,3	0,5632	0,5504	0,0128	1875
52,2	5,282	9,3	0,5633	0,5556	0,0077	2306
68,7	6,386	9,3	0,5585	0,5587	0,0048	2793
80,6	7,023	9,3	0,5568	0,5530	0,0038	3095
92,9	7,672	9,3	0,5571	0,5550	0,0021	3382
119,5	8,923	9,3	0,5574	0,5573	0,0001	3934
160				0,5568		

Die Zahlen  $\nu$  der letzten Verticalspalte sind die Flussgeschwindigkeiten in mm/sec.,  $s$  = spec. Gew. des Hg bei der Beobachtungstemperatur (21,1° C.).

Indem ich solche Reihen für den gleichen Electrolyten

1) Es wird angenommen, dass 1 Latimer Clark bei der Temp.  $t^\circ$  C. die electromotorische Kraft hat:  $1,4350 [1 - 0,0008 (t - 15)]$ .

mit verschiedenen Ausflussöffnungen der Electrode  $S_1$  beobachtete, ergab sich das Resultat:

Die Ladung des richtig justirten Strahles hängt in einem bestimmten Electrolyten von der Strahlgeschwindigkeit ab. Hat der Quotient  $\nu = (m \cdot 1000) / (s \cdot r^2 \cdot \pi \cdot t)$  bei verschiedener Dicke (und Länge) der Strahle dieselbe Grösse, so erhalten die Strahle die gleiche Ladung. Mit wachsendem  $\nu$  nimmt die Ladung ab; von einem bestimmten Werthe  $\nu$  an ist die letztere Null.

Zur besseren Uebersicht habe ich die gewonnenen Reihen graphisch dargestellt und in jeder Reihe die Ladungen  $E|S_1$  für die gleichen Flussgeschwindigkeiten interpolirt. Die so für vier Reihen in Salzsäurelösungen erhaltenen Zahlen in Daniell finden sich in folgender Zusammenstellung:

Mittel: 1 Dan. = 1,070 Volt. Temp. = 20,8.

Nr.	Spec. Gew. Hg E (Mi)	r in mm	$\nu = 1250$	1500	1750	2000 mm/sec.
<hr/>						
1	1,040 0,5325	0,0301	0,0315	0,0245	0,0178	0,0114
2	1,028 0,5210	0,0202	—	0,0260	0,0184	0,0115
3	1,095 0,5594	0,0298	0,0303	0,0232	0,0163	0,0113
4	1,094 0,5613	0,0203	—	—	—	0,0132
Mittlere Curve:			0,0309	0,0246	0,0175	0,0119
<hr/>						
Nr.	$\nu = 2250$	2500	2750	3000	3500	4000 mm/sec.
1	0,0067	0,0049	0,0049	0,0055	0,0043	—
2	0,0078	0,0059	0,0025	0,0008	0,0002	0
3	0,0084	0,0065	0,0051	0,0041	0,0017	0
4	0,0097	0,0062	0,0021	0,0012	0	0
<hr/>						
Mith. } Curve }	0,0082	0,0059	0,0037	0,0029	0,0015	0

Die eingeklammerten Zahlen bedeuten diejenigen Flussgeschwindigkeiten  $\nu$  der Electrode  $S_1$ , bei welcher ihre Ladungslosigkeit zuerst beobachtet ist. Von dieser Geschwindigkeit an hörte der Unterschied zwischen den Electroden  $S_1$  und

S<sub>2</sub> auf. Ein Einfluss der geringen Concentrationsverschiedenheit ist auf die (absoluten) Ladungen des Strahles hier nicht bemerkbar. Es ergibt sich eine mittlere Curve.

In der angegebenen Weise sind analoge mittlere Reihen für andere Lösungen gewonnen, welche sich in folgender Tabelle finden. Die eingeklammerten Ziffern der ersten Verticalspalte geben die Anzahl Beobachtungsreihen, aus denen das Mittel genommen ist. Für die Grössen: Spec. Gew., Hg|E,  $r$  finden sich die Grenzwerte, innerhalb deren sie bei den Messungsreihen variirten. Die Temperatur schwankte zwischen 20 und 22° C.

Die Ladung des richtig justirten Strahles in Daniell  
bei verschiedener Fluggeschwindigkeit.

(Anz. Reihen) Nr.	Electrolyt Spec. Gew.	Hg E Dan. 1 Dan. = $n$ Volt	$r$ in mm	$v=1250$	1500	1750 mm/sec.
(7) 1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,007 bis 1,121	0,735 bis 0,818 $n = 1,072$	0,0228 bis 0,0385	0,0248	0,0145	0,0087
(7) 2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,156 bis 1,315	0,827 bis 0,968 $n = 1,073$	0,0199 bis 0,0385	0,0161	0,0097	0,0052
(4) 3	HCl 1,028 bis 1,095	0,521 bis 0,561 $n = 1,070$	0,0202 bis 0,0301	0,0309	0,0246	0,0175
(3) 4	CuSO <sub>4</sub> 1,180 bis 1,207	0,260 bis 0,243 $n = 1,069$	0,0192 bis 0,0362	0,0432	0,0381	0,0320
(2) 5	ZnSO <sub>4</sub> 1,450	0,6406 $n = 1,068$	0,0192 bis 0,0263	—	—	—

(Anz. Reihen) Nr.	$v=2000$	2250	2500	2750	3000	3500	4000	4500 mm/sec.
(7) 1	0,0052	0,0019	0,0009	0,0009	0,0004	0	—	—
(7) 2	0,0031	0,0015	0,0010	0,0009	0,0006	0	—	—
(4) 3	0,0119	0,0082	0,0059	0,0037	0,0029	0,0015	0	—
(3) 4	0,0268	0,0200	0,0179	0,0159	0,0147	0,0123	0,0101	0,0061
(2) 5	0,0049	0,0033	0,0018	0,0013	0,0008	0	—	—

Die entsprechenden Curven finden sich auf Fig. 5.

Aus diesen Messungen können wir nicht viel über den Beginn der Ladungsfunktion schliessen, weil die geometrischen Verhältnisse der die Leitung vermittelnden Theile des Strahles unbekannt sind. Mit dem Mikroskope erhielt ich immer das Bild (Fig. 6) des Zerreisepunktes, wenn der Strahl mit Hülfe des Electrometers justirt war. Die Grenze zwischen dem dunkleren zusammenhängenden Theile  $S_1$  des Strahles und dem helleren, im Electrolyten E befindlichen Theile  $S_2$  wird durch einen halbkugelförmigen dunkleren Theil  $a$  gebildet; dieser scheint nur mit einer kleinen unteren Fläche  $s$  den Electrolyten zu berühren, welcher unter ihm eine Vertiefung bildet. Justirte man umgekehrt den Strahl mit Hülfe des Mikroskopes zu der beschriebenen Einstellung, so war an derselben nach den Angaben des Capillarelectrometers nichts mehr zu corrigiren.

Nehmen wir zu einer Schätzung an, dass der Strahl sich in Kugeln von seinem Durchmesser auflöst, so ergibt sich die Anzahl der pro Secunde durch die Oberfläche tretenden Kugeln bei einem Radius gleich 0,025 mm und einer Geschwindigkeit von 2700 mm/sec. zu 81000. Tauchte dann jede Kugel bei ihrem Abfalle gerade ein, so wäre sie 0,0,123 Sekunden mit dem Electrolyten in Berührung und zugleich mit der Electrode in Verbindung. Ist die Electrode aber so justirt, dass jede Kugel bei ihrem Abfall nur eben die Leitung herstellt, so ist diese Zeit eine weit kleinere; eine untere Grenze entzieht sich der Schätzung. Gerade diese letztere Art des Eintauchens ist die wahrscheinliche, 1) aus den Bildern im Mikroskope, 2) wegen des grossen Leitungswiderstandes im Zerreisepunkte, der sich mit dem Galvanometer nachweisen lässt, und auch aus dem Verhalten des zur Messung dienenden Capillarelectrometers zu schliessen ist.

Nur die Verschiedenheit der Ladungen für die verschiedenen Electrolyte im Beginne der Ladungscurve tritt hervor. Diejenigen Strahlgeschwindigkeiten, bei welchen der Strahl aufhört, eine Ladung zu zeigen, sind wegen des asymptotischen Baues der Curve schwer zu ermitteln. Nehmen wir 0,0020 Dan. als möglichen Fehler an, so sind diese Geschwindigkeiten:

für in m/sec.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		ZnSO <sub>4</sub>	HCl	CuSO <sub>4</sub>
	conc.	verd.			
	2,16	2,24	2,45	3,45	>4,5

Bei gleicher Geschwindigkeit unterhalb der bezeichneten erhalten die Strahlen Ladungen, welche für die verschiedenen Electrolyte verschieden sind und zwar in der angegebenen Reihenfolge von links nach rechts grösser werden. Drückt man die Ladung der Strahlen in Bruchtheilen der Endladung, also durch  $S_1 | E | \overleftarrow{Hg} | E$  aus, so tritt die angegebene Verschiedenheit noch deutlicher hervor, und würde sogar bei verschieden concentrirten Lösungen desselben Electrolyten die gesonderte Anführung jeder einzelnen Messungsreihe verlangen. Der Kürze wegen seien einige Werthe aus den oben angegebenen mittleren Reihen angeführt und dabei für  $\overleftarrow{Hg} | E$  der Mittelwerth gewählt; dieser ist besonders aufgeführt (in Volt).

Die Ladungen des richtig justirten Strahles in Bruchtheilen der Gesamtladung.

	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		ZnSO <sub>4</sub>	HCl	CuSO <sub>4</sub>
	conc.	verd.			
Hg   E Volt	0,977	0,835	0,685	0,582	0,269
$\nu = 2000$	0,0034	0,0067	0,0076	0,0219	0,1065
$\nu = 1250$	0,0176	0,0318	—	0,0569	0,1718

#### Das mittlere Gebiet der Ladungscurve.

Sei  $f(t)$  die Form der Ladungscurve, d. h. derjenigen Function, welche die Grösse des Potentialsprunges angibt, welcher zur Zeit  $t$  nach der Bildung der Grenzfläche Metall | Electrolyt (M | E) dort existirt. Das Metall soll dabei von  $t = 0$  an stets die gleichen und keine neuen Theile dem Electrolyten exponiren. Man denke sich etwa einen Condensator bestehend aus einer unteren horizontalen Flüssigkeitsoberfläche und einer darüber hängenden parallelen Metallfläche. Letztere wird so auf die untere Flüssigkeitsfläche gesenkt, dass alle Metallflächentheile zu gleicher Zeit mit der Flüssigkeit in Berührung kommen. Im Beginne dieser Berührung höre die Senkung auf, sodass keine neuen Theile

mehr mit dem Electrolyten in Berührung gelangen. Wird das Metall und der Electrolyt beide ohne neue Potential-sprünge zu einem jeder Ladung sofort folgenden Electrometer geleitet, so würde letzteres die Ladung  $f_{(t)}$  von  $t = 0$  an anzeigen. Eine derartige Anordnung ist bis jetzt noch als unausführbar anzusehen, da wir kein Electrometer haben, welches sofort jeder Ladung folgt. Selbst das hier allein in Betracht kommende Lippmann'sche Capillarelektrometer lässt sich höchstens so einrichten, dass es etwa  $10^{-3}$  Sekunden zur Einstellung braucht. Das genügt indessen nicht für den vorliegenden Versuch.

Die folgenden Versuche beziehen sich auf einige Fälle, welche es ermöglichen, unter gewissen nach unseren Auseinandersetzungen an und für sich plausibelen, übrigens auch experimentell zu prüfenden Voraussetzungen Werthe der Function  $f_{(t)}$  selber zu bestimmen.

Wir behandeln zunächst den Fall, dass die Electrode dem Electrolyten eine Metalloberfläche exponirt, welche sich nach bestimmten Gesetzen eine gewisse Zeit  $T$  lang vergrößert und dann von der Electrode getrennt wird, um einer neuen sich ebenso ausbildenden Fläche Platz zu machen. Es kann die Potentialdifferenz der Grenzfläche in dem Momente gemessen werden, wenn die Oberfläche von der Electrode getrennt wird.

Sei  $S_{(t)}$  die Grösse der Berührungsfläche zur Zeit  $t$ ;  $t = 0$  entspreche  $S_{(0)} = 0$ , also dem Zeitpunkte, in welchem die vorher bestehende Fläche von der Electrode gerade getrennt ist. Zur Zeit  $t = T$  werde ferner die zu betrachtende Fläche  $S_{(T)}$  fortgenommen. In einer mittleren Zeit  $t$  kommt das neu entstehende Flächenelement  $dS = S'_{(t)} dt$  mit dem Electrolyten in Berührung und bleibt in dieser Berührung und zugleich mit der Electrode in Verbindung während der Zeit  $T - t$ . Es trägt zur Ladung bei die Grösse  $f_{(T-t)}$ . Die mittlere Potentialdifferenz an der Fläche sei<sup>1)</sup> immer das arithmetische Mittel aus den von jedem Flächenelement gelieferten Ladungsbeiträgen. Die mittlere Ladung  $e$  zur Zeit  $T$  wird mit dem Electrometer gemessen. Sie berechnet sich als:

1) Vgl. den Nachtrag p. 899.



$$(1) \quad e = \frac{1}{S_{(T)}} \int_0^T f_{(T-t)} S'_{(t)} dt.$$

Wir wenden diesen Ausdruck später auf eine Kugel-  
fläche an.

Den Zustand der Fläche  $S$ , welcher zur Zeit  $T$  besteht und auf den sich Fl. (1) bezieht, denken wir uns dadurch fixirt, dass bei geeignetem Nachwuchs an frischen Flächentheilen nur diejenigen Theile von der Fläche genommen werden, welche während der Zeit  $T$  bestanden und also den grössten Ladungsbeitrag geliefert haben. Die Grösse der Fläche bleibt dann constant, nur ihre Theile wechseln. Die mittlere Potentialdifferenz an ihr behält stets die durch Fl. (1) gegebene Grösse. Die electriche Differenz, welche an den sich ablösenden Theilen bei ihrem Abfall besteht, sowie die Vergrösserung, welche dieselbe nachher etwa noch erfährt, wird an der Electrode nicht mehr wahrgenommen. Wir denken die electriche Differenz so fest an den Flächen haftend, dass sie vollständig mit entfernt wird. (S. p. 817 Anm.)

Dieser Fall hat vor dem oben behandelten den Vorzug, dass zu seiner Untersuchung ein jedes Electrometer brauchbar ist, wie klein auch  $T$  gewählt wird. Ihm entspricht der Quecksilberstrahl. Er sei cylindrisch und fiesse mit der Geschwindigkeit  $v$ . Die Länge  $l$  tauche in den Electrolyten. Jedes Flächentheilchen ist während der Zeit  $\tau = l/v$  mit dem Electrolyten in Berührung und zugleich mit der Electrode in Verbindung. Dann fällt es ab. Lassen wir den Quecksilberstrahl erst entstehen, d. h. bei gleicher Geschwindigkeit  $v$  aller Randtheilchen von der Länge 0 bis  $l$  wachsen, so ergibt Fl. (1) die Ladung des ausgebildeten Strahles.

Wir setzen  $S_{(t)} = v \cdot q \cdot t$ .

$S'_{(t)} = v \cdot q$ .  $q$  bedeutet die Begrenzungslinie eines senkrecht zur Flussrichtung geschnittenen Querschnitts. Die am Electrometer gemessene Ladung des Strahles ist:

$$(2) \quad e = \frac{1}{v} \int_0^{\tau} f_{(\tau-t)} dt = \frac{1}{v} \int_0^{\tau} f_{(t)} dt.$$

$$(3) \quad \text{Es folgt:} \quad f_{(\tau)} = \frac{d(e \cdot \tau)}{d\tau}.$$



Wir tauchen den Strahl der Electrode  $S_1$  (Figur 3) nach und nach tiefer und schliesslich ganz ein. Der benutzte Strahl war gut cylindrisch mit kreisförmigem Querschnitt und hatte während der Messung folgende Dimensionen:  $r = 0,0192$  mm,  $l = 1,62$  mm (von der Electrodenöffnung bis zum Zerreisepunkt, mikroskopisch gemessen);  $v = 3013$  mm/sec. Es ergaben sich die Ladungen in Dan.

1 Dan. = 1,0762 Volt. Temp. = 20,6° C.

Der Strahl taucht ein mit	HCl spec. Gew. 1,046 $Hg E = 0,5337$		$H_2SO_4$ spec. Gew. 1,229 $Hg E = 0,9102$		$\epsilon$
	$Hg E S_1$	$E S_1$	$Hg E S_1$	$E S_1$	
Zerreisspunkt	0,5302	0,0035	0,9102	0	
$\frac{1}{4} l$ . . . . .	0,4145	0,1192	0,8490	0,0612	0,0,134
$\frac{1}{2} l$ . . . . .	0,3568	0,1769	0,8189	0,0913	0,0,268
ganz . . . . .	0,3310	0,2027	0,8071	0,1031	0,0,536

Zur Erläuterung unseres Gedankenganges an diesem Beobachtungssatze betrachten wir die Figur 7, welche den in vier gleich lange Theile 1, 2, 3, 4 getheilten Strahl darstellt. Sei  $\epsilon$  die Ladung der Electrode, wenn 1 eintaucht ( $\frac{1}{4} l$ , also bis  $a$ ). Für den Fall, dass  $\frac{1}{2} l$  eintaucht, also 1 + 2, bis  $b$ , ergeben sich die Ladungen: von 2 . . .  $\epsilon$ , von 1 . . .  $2\epsilon$ , vorausgesetzt, dass sich Theil 1 in der doppelt so grossen Zeit seiner Berührung mit dem Electrolyten mit der doppelten Ladung versieht<sup>1)</sup>; dies wird lediglich von der Form der Ladungscurve für das in Betracht gezogene Zeitintervall abhängen. Die am Electrometer gemessene Ladung  $e$  des Strahles  $\frac{1}{2} l$  ist das arithmetische Mittel, also  $\frac{3}{2} \epsilon$ .

Ladung von	$\frac{1}{2} l$		$l$	
	ber. $\frac{3}{2} \epsilon$	beob.	ber. $\frac{10}{4} \epsilon$	beob.
HCl	0,1788	0,1769	0,2980	0,2027
$H_2SO_4$	0,0918	0,0913	0,1530	0,1031

Taucht der Strahl ganz ( $l$ , bis  $c$ ) ein, so erhält:

Theil 1 die Ladung $4 \epsilon$	Die am Electrometer abzulesende mittlere Ladung wäre $\frac{10}{4} \epsilon$ .
" 2 " " $3 \epsilon$	
" 3 " " $2 \epsilon$	
" 4 " " $\epsilon$	

Wie man sieht, ergibt die Beobachtung hier bereits einen weit kleineren Werth, und wir schliessen, dass der

1) In Wirklichkeit ladet sich bei dieser Annahme jedes Flächenelement durchschnittlich in der ersten Hälfte seiner Berührungzeit doppelt so stark, als in der zweiten Hälfte.

Theil 1 in diesem Falle jedenfalls in der letzten Hälfte der Zeit seiner Berührung mit dem Electrolyten eine geringere Ladung erhalten hat, als in der ersten Hälfte.

Das im Vorhergehenden behandelte Beispiel bildet den Uebergang zu den folgenden Versuchen. Beim theilweisen Eintauchen der Strahlen entstehen dadurch Schwierigkeiten, dass der Strahl sich beim Eintauchen verlängert (infolge kleinerer Oberflächenspannung).<sup>1)</sup> Auch schien es schwieriger, diese Justirung des Strahles während einer Messung constant zu halten. Feine und kurze Strahlen erwiesen sich hierbei weniger empfindlich, als dickere und längere. Dagegen bleiben die ganz eingetauchten Strahlen besonders in Säurelösungen lange constant.<sup>2)</sup> Im Folgenden werden nur solche Strahlen benutzt.

Die Anordnung ist genau diejenige der Figur 3, nur dass  $S_1$  jetzt immer ganz eintaucht. Zur Messung der Strahlänge  $l$  erwies sich die folgende Methode als die sicherste: Man hebt den Napf  $N_2$  ohne Erschütterung langsam (mit den Schrauben des Horizontes), bis der Zerreißpunkt des Strahles eben in die Oberfläche des unteren Quecksilbers  $Hg_2$  fällt, und misst die Niveaudifferenz zwischen der Electrodenöffnung und der Oberfläche des unteren Quecksilbers mit dem Kathetometer (die benutzten Strahle flossen alle vertical). Die richtige Justirung des Zerreißpunktes markirt sich scharf dadurch, dass die zahlreichen um den Strahl perlenden Quecksilbertröpfchen aufhören; oder mit Hülfe des Capillarelektrometers in der folgenden Weise: Solange der Zerreißpunkt des ganz eingetauchten Strahles in den Electrolyten fällt, besteht im Capillarelektrometer ein der e. K.  $Hg_1 | E | S_1$  einget. entsprechender Ausschlag. Im Momente, wo der Zerreißpunkt die Quecksilberfläche  $Hg_2$  berührt, zuckt der Meniscus des Electrometers in die Nähe des Nullpunktes entsprechend der e. K.  $Hg_1 | E | Hg_2$ .<sup>3)</sup>

1) Vgl. den Nachtrag p. 899.

2) In den Lösungen von  $CuSO_4$  und  $ZnSO_4$  verkürzen sie sich schneller; taucht man die Capillare dann in irgend eine verdünnte Säurelösung, so nimmt der Strahl augenblicklich seine ursprüngliche Länge wieder an und behält dieselbe zunächst in den Salzlösungen. Man kann dies beliebig oft wiederholen.

3)  $E | Hg_2$  ist dabei modificirt durch die Ladung von  $S_1$ : s. Nachtrag p. 899.

Ist die Vereinigung von  $S_1$  mit  $Hg_2$  so einmal hergestellt, so kann man  $N_2$  jetzt beträchtlich senken, ohne dass  $S_1$  dabei von  $Hg_2$  abreißt (der grösseren Kraft  $Hg_2 | E$  entspricht eine kleinere Oberflächenspannung der Fläche, als der Kraft  $S_1 | E$  vgl. Nachtrag p. 899). Die gesuchte Länge des Strahles erhält man daher nur, wenn man  $Hg_2$  bis zur Vereinigung mit  $S_1$  hebt.

In den folgenden Tabellen sind die Bezeichnungen wie bisher zu verstehen.  $S_1$  bedeutet hier den ganz eingetauchten Strahl.<sup>1)</sup>  $\tau = l/v$  ist die Zeit, welche jedes Theilchen gleichzeitig mit dem Electrolyten in Berührung und mit der Electrode in Verbindung ist. In derselben Zeit gelangt es von der Electrodenöffnung bis zum Zerreisspunkt. Die e. K. sind in Dan. angegeben.

Zunächst eine Messungsreihe als Beispiel:

$H_2SO_4$ , spec. Gew. 1,315, Temp. =  $21,6^\circ C.$ , 1 Dan. = 1,0708 Volt. Der Radius des Strahles vor und nach der Messung bei jeder Höhe = 0,0337 mm.

$h$ cm	$m_{60^\circ}$ g	$Hg   E   S_2$	$Hg   E   S_1$	$E   S_1$	$l$ mm	$\tau''$
24,1	3,526	0,9645	0,8330	0,1315	0,84	0,0689
29,3	4,121	0,9644	0,8076	0,1568	1,55	0,00109
36,9	4,835	0,9651	0,7692	0,1959	3,42	0,00205
40,0	5,308	0,9665	0,7631	0,2034	4,18	0,00228
44,4	5,712	0,9657	0,7581	0,2076	4,48	0,00227
46,2	5,864	0,9694	0,7544	0,2150	4,89	0,00241
50,3	6,191	0,9721	0,7442	0,2279	5,46	0,00255
56,6	6,752	0,9712	0,7369	0,2343	6,37	0,00273
88,3	8,938	0,9696	0,6921	0,2775	11,48	0,00371

Indem analoge Messungsreihen mit Strahlen  $S_1$  von verschiedenem Radius beobachtet wurden, ergab sich das Resultat, dass bei verschiedenen langen und dicken Strahlen und bei verschiedenen Geschwindigkeiten des Fließens die Werthe von  $E | S_1$  dann übereinstimmten, wenn  $\tau$  den gleichen Werth hatte.

Alle Messungsreihen wurden graphisch aufgetragen:  $\tau$  als Abscissen,  $E | S_1$  als Ordinaten. In jeder Reihe wurden dann für gleiche Werthe von  $\tau$  die Werthe von  $E | S_1$  graphisch

1)  $S_2$  dagegen wie früher den richtig justirten Strahl der Electrode  $S_2$ .

interpolirt. Ihre Uebereinstimmung ist aus den folgenden eingehenden Daten zu ersehen. Es sind auch die zu den betreffenden  $\tau$  gehörigen Werthe von  $l$  angegeben (durch analoge graphische Interpolation angenommen). Die Strahlggeschwindigkeit berechnet sich dann als  $l/\tau$ . Man kann leicht überschlagen, dass diese Geschwindigkeiten bei gleichen Ladungen  $E|S_1$  in weiten Grenzen variiren.

Ganz eintauchende Strahle. Lösungen von  $H_2SO_4$ .  
Temp. =  $21^\circ C$ .

Spec. Gew. Hg   E	Voltw. d. Dan.	$r$	$\tau = 0,0,25$	0,0,50	0,0,75	0,0010	0,00125	0,00150
1,315 0,9657 bis 0,9721	1,071	0,0337	—	0,1223	0,1352	0,1511	0,1632	0,1735
1,186 0,8774			$l =$	0,45	0,94	1,35	1,88	2,40
	1,068	0,0234	0,0890	0,1014	0,1214	0,1530	0,1651	0,1798
			$l = 0,25$	0,80	1,48	2,44	3,75	5,30
Concentrirte Lösungen Mittlere Curve			0,0890	0,1119	0,1283	0,1521	0,1642	0,1767
1,032 0,7466 bis 0,7606	1,070	0,0228	0,1140	0,1325	0,1558	0,1695	0,1880	—
1,027 0,7342 bis 0,7568			$l = 0,30$	0,78	1,72	3,02	4,30	—
	1,071	0,0295	0,1150	0,1364	0,1610	0,1743	0,1872	0,1984
			$l = 0,25$	0,80	1,51	2,20	3,45	5,50
1,007 0,7167 bis 0,7446	1,069	0,0231	0,1120	0,1300	0,1677	0,1774	—	—
			$l = 0,33$	1,00	1,82	2,62	—	—
Verdünnte Lösungen Mittlere Curve			0,1137	0,1330	0,1615	0,1737	0,1876	0,1984

In  $CuSO_4$  wurden sehr verschiedene Strahlen benutzt. Ich interpolire für zwei Werthe von  $\tau$  alle Daten: 1 Dan. = 1,069 Volt. Temp. =  $21^\circ C$ .

1)  $\tau = 0,0,573$ .

Spec. Gew.	$r$ mm	$l$ mm	$v$ mm/sec.	$E S_1$	$Hg E$
1,180	0,0160	2,03	3524	0,0537	0,2631
1,180	0,0362	0,72	1256	0,0542	0,2600
1,207	0,0192	1,69	2950	0,0493	0,2446

2)  $\tau = 0,001735$ .

Spec. Gew.	$r$ mm	$l$ mm	$v$ mm/sec.	$E S_1$	$Hg E$
1,180	0,0237	6,92	3989	0,0601	0,2634
1,180	0,0362	3,58	2063	0,0589	0,2606

Die gefundene Beziehung steht im Einklang mit der Formel (2), in welcher  $e$  und  $r$  als einzige Variablen auftreten.

Wir vereinigen die vergleichbaren Beobachtungsreihen zu mittleren und führen diese an. Die Schwefelsäurelösungen sind die oben angegebenen. Bezüglich der anderen Lösungen verweise ich auf die Tabelle p. 806. Jene Messungen sind zugleich mit diesen gemacht, sodass sich dort in den drei ersten Verticalspalten alles Wissenswerthe findet. Die eingeklammerten Ziffern der ersten Spalte bedeuten in der folgenden Tabelle die Anzahl Messungsreihen, deren Mittel angegeben ist.

Die Ladung ganz eintauchender Strahle abhängig von  $r$ .

(Anz. Reihen) Nr.	Electrolyt	$r = 0,025$	0,050	0,075	0,00100	0,00125	0,00150
(3) 1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> verd.	0,1137	0,1330	0,1615	0,1737	0,1876	0,1984
(2) 2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> conc.	0,0890	0,1119	0,1283	0,1521	0,1642	0,1767
(4) 3	HCl	0,1361	0,1755	0,2076	0,2361	0,2559	0,2750
(3) 4	CuSO <sub>4</sub>	0,0493	0,0507	0,0526	0,0542	0,0572	0,0584
(2) 5	ZnSO <sub>4</sub>	—	0,0300	0,0382	0,0429	0,0508	0,0523

(Anz. Reihen) Nr.	Electrolyt	$r = 0,00175$	0,00200	0,00225	0,00250	0,003	0,004	0,005
(3) 1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> verd.	—	—	—	—	—	—	—
(2) 2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> conc.	0,1838	0,1939	0,2062	0,2230	0,2463	0,2900	—
(4) 3	HCl	0,3048	0,3455	—	—	—	—	—
(3) 4	CuSO <sub>4</sub>	0,0585	0,0588	0,0592	0,0596	0,0608	0,0625	0,0645
(2) 5	ZnSO <sub>4</sub>	0,0523	0,0523	0,0528	—	0,0606	—	—

Die entsprechenden Curven finden sich auf Fig. 8. Dieselben steigen bis etwa  $r = 0,001$  etwas schneller an. Von diesem Werthe an sind sie gerade Linien, deren Ausdruck

ist:  $e = a + b\tau$ . Nach Formel (3) berechnet sich dann  $f_{(e)} = a + 2b\tau$ . Es finden sich in der folgenden Zusammenstellung die Constanten  $a$  und  $b$  dieser Formeln entsprechend den absoluten Ladungen in Volt. Setzt man statt  $a$  und  $b$  diejenigen  $\alpha$  und  $\beta$  in die Formeln ein, so erhält man die Ladungen als Bruchtheile der Endladung  $\text{Hg}|\text{E}$ . Die letztere ist ebenfalls in Volt angegeben (als Mittelwerth vgl. Tab. p. 808).

Electrolyt	$\text{Hg} \text{E}$ Volt	Ladung in Volt		Lad. in Bruchth. von $\text{Hg} \text{E}$		Gültig von $\tau =$ bis $\tau =$	
		$a$	$b$	$\alpha$	$\beta$		
$\text{H}_2\text{SO}_4$ verd. .	0,796	0,134	52,8	0,168	66,3	0,0,75	0,0015
$\text{H}_2\text{SO}_4$ conc. .	0,988	0,115	48,8	0,116	49,4	0,001	0,004
$\text{HCl}$ . . . . .	0,582	0,1373	106,3	0,2358	182,7	0,0,25	0,002
$\text{CuSO}_4$ . . . .	0,269	0,0576	2,3	0,2143	8,4	0,001	0,005
$\text{ZnSO}_4$ . . . .	0,635	0,0442	6,3	0,0646	9,2	0,0011	0,0030

Die Reihenfolge der Electrolyte hat sich insofern etwas geändert, als  $\text{CuSO}_4$ , welches im Anfange der Ladungcurve die bei weitem grössten Ladungen aufwies, zurückgeblieben ist. Auch die Werthe in  $\text{ZnSO}_4$  stehen jetzt bedeutend hinter denjenigen in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zurück.

#### Die Erreichung des Endwerthes der Ladung.

Zieht man die für die Strahlelectrode verwendete Röhre  $S_1$  in eine lange Capillare  $a$  aus Fig. 9, deren Ende in den Electrolyten taucht, so kann man erreichen, dass das Quecksilber in einzelnen Tropfen  $b$  heraustritt. Durch Variiren der inneren Capillarenweite lässt sich die Grösse der Tropfen variiren, Durch Variiren der Druckhöhe  $h$  die Schnelligkeit des Tropfenfalles. Die Gestalt der einzeln hervorquellenden Tropfen kommt der Kugel um so näher, je kleiner sie sind. Nur mit solchen beschäftigen sich die folgenden Versuche. Die beschriebene Electrode sei jetzt als  $S_1$  in der Anordnung Fig. 3 verwendet und heisse hier  $T_1$ . Bei geeignet langsamem Tropfenfall zuckt der Meniscus des Capillarelektrometers im Tempo mit den fallenden Tropfen auf und ab. Seine Stellung entspricht in jedem Augenblicke der Differenz  $\text{Hg}_1|\text{E}|T_1$ . Ist ein Tropfen abgefallen, so befindet sich der Meniscus (mit  $T_1$  verbunden) am weitesten zurück. Er

1)  
abfallen  
Ann.

bewegt sich beim Wachsen des Tropfens erst schnell, dann langsamer vorwärts, um plötzlich wieder zum weitesten Ausschlag zurückzuzucken. In diesem Augenblicke ist der betrachtete Tropfen abgefallen. Man erhält leicht Capillaren, aus welchen der Tropfenfall so regelmässig ist, dass die beiden Endstellungen des Meniscus, nämlich 1) diejenige, von welcher an er zurückzuckt, 2) diejenige, bis zu welcher er zurückzuckt, wohl  $\frac{1}{2}$  Stunde lang<sup>1)</sup> dieselben bleiben, vorausgesetzt, dass die Weite der oberen Röhre zum Constanthalten der Quecksilberhöhe  $h$  genügt. Die erste Einstellung des Meniscus entspricht der Ladung des Tropfens bei seinem Abfalle, die zweite Einstellung der Ladung des neu entstehenden Tropfens nach einer gewissen Zeit, nämlich nach derjenigen, welche das benutzte Electrometer zur Einstellung des Meniscus braucht. Diese Zeit bleibt also für ein und dasselbe Electrometer dieselbe, wenn dafür gesorgt wird, dass der Einstellungsplatz des Meniscus in der Capillaren der gleiche bleibt; sie wird natürlich von dem Widerstande der Flüssigkeit in der Capillaren bis zu diesem Einstellungsplatze abhängen.

Zählen und wägen wir die in einer bestimmten Zeit abfallenden Tropfen, so erhalten wir alle zur Untersuchung des betrachteten Falles nöthigen Daten.

Der Fall ist genau der oben p. 810 behandelte. Die Fl. (1) ist anwendbar. Wir setzen die ausfliessende Quecksilbermasse proportional der Zeit und vernachlässigen die Aenderungen des auf die Tropfenoberfläche wirkenden Druckes, welche der Aenderung der Oberflächenspannung entsprechen (infolge der Aenderung der Potentialdifferenz an der Tropfenoberfläche nach Lippmann). Diese Aenderungen kommen bei geeigneter Druckhöhe  $h$  nicht in Betracht.

Seien  $V$ ,  $S$ ,  $r$  Volumen, Oberfläche und Radius des Kugeltropfens zur Zeit  $t$  und bestehe jeder Tropfen die Zeit  $\tau$  (Tropfendauer), so setzen wir:

$$V(t) = at = \frac{4}{3}r^3\pi, \text{ also } S(t) = \gamma t^{2/3} / \gamma = \sqrt[3]{36\pi a^2}$$

1) Hieraus folgt z. B. die von uns gemachte Annahme, dass von den abfallenden Theilen keine Ladung an der Electrode zurückbleibt.



und  $S_{(t)} = \frac{2}{3} \gamma t^{-1/2}$ . Aus Fl. (1) ergibt sich als Ladung  $e$  des abfallenden Tropfen:

$$(4) \quad e^1 = \frac{2}{3} \gamma \tau^{-1/2} \int_0^{\tau} f(\tau-t) t^{-1/2} dt.$$

Denken wir beispielsweise  $f(\tau-t)$  in einen Ausdruck entwickelt, welcher nach ganzen bis zur  $n$ ten Ordnung steigenden Potenzen von  $(\tau-t)$  geordnet ist:

$$(5) \quad f(\tau-t) = \sum_{V=0}^{V=n} A_V (\tau-t)^V,$$

so ergibt sich für  $e$  ein analog gebauter Ausdruck in Potenzen von  $\tau$  von der gleichen Ordnung:

$$(6) \quad e = \sum_{V=0}^{V=n} B_V \tau^V.$$

Die Beziehung zwischen den Coëfficienten beider Ausdrücke ist:

$$(7) \quad B_V^2 = A_V \sum_{\mu=0}^{\mu=V} \frac{2}{3\mu+2} (-1)^\mu \frac{\pi(V)}{\pi(\mu) \cdot \pi(V-\mu)}.$$

Die Function  $e$  ergibt der Versuch; wir können also rückwärts  $f$  berechnen.

Es möge zunächst als Beispiel eine Messung folgen, welche bei so schnellem Tropfenfall vorgenommen wurde, dass man noch gut den Bewegungen des Electrometermeniskus folgen und die Tropfen zählen konnte. Dieser Versuch bildet den Uebergang von den zuletzt behandelten. Die Tropfen fielen aus derselben Capillaren erst bei einem und demselben niederen ( $a$  in der folgenden Tabelle) und dann bei demselben höheren Drucke ( $b$ ) in den vier Electrolyten.<sup>3)</sup> Die Bestimmung der e. K.  $Hg_1 | E | T$ , ( $T$ , ist der mit seiner Endladung  $e$ , abfallende Tropfen) geschah durch geeignete Druckzugabe, bis der Electrometermeniskus vom Nullpunkte der

1) Die kleine Fläche, durch welche der Tropfen mit der Electrode in Verbindung steht, ist vernachlässigt.

2) Durch Entwicklung von  $(\tau-t)^V$  in die Binomialreihe gefunden.

3) Der Druck  $e$  in  $ZnSO_4$  kommt in den übrigen Electrolyten nicht vor.

Scal  
neu  
ladu  
Krä  
mete  
zuga  
Elec  
Ausf  
schn  
Capi  
ZnSO  
Meni  
zurü  
der ü  
in de  
schie  
sich  
lesun  
unter  
Tropf  
r Sec  
Die T

Sch

Nr.	
1	$\begin{matrix} a \\ b \end{matrix}$
2	$\begin{matrix} a \\ b \end{matrix}$
3	$\begin{matrix} a \\ b \end{matrix}$
4	$\begin{matrix} c \\ a \\ b \end{matrix}$



Scala aus zurückzuckte; diejenige  $Hg_1|E|T_A$  ( $T_A$  ist der neu hervorquellende Tropfen;  $e_A = E|T_A$  ist seine Anfangsladung) wurde theilweise durch entgegengerichtete äussere Kräfte compensirt, den Restbetrag las man an der Mikrometerscale des Mikroskopes ab. Die Messung durch Druckzugabe war hier misslich, da dann das Quecksilber des Electrometers während der Ausbildung des Tropfens zum Ausfliessen gelangte (der Meniskus befand sich zwecks schnellerer Einstellung kurz am Ende der sehr kurzen (1 mm) Capillaren). Bei den mit \* bezeichneten Messungen in  $ZnSO_4$  war die Compensation nicht so getroffen, dass der Meniskus genau auf den gleichen Platz in der Capillaren zurückzuckte (vgl. p. 817). Für die zwei Messungen in jedem der übrigen Electrolyte war der Einstellungspunkt der gleiche, in den verschiedenen Electrolyten war er dagegen ein verschiedener. Bei der Geschwindigkeit, mit welcher der Meniskus sich an dieser Stelle der Capillaren bewegt, sind die Ablesungen überhaupt unsicher und werden deshalb später unterbleiben. Noch nicht erwähnte Bezeichnungen sind:  $n$  Tropfen fallen in  $\tau$  und wiegen  $m$  g. Ein Tropfen besteht  $\tau$  Sekunden und wiegt  $P$  g. Alle  $e, K$  sind in Volt angegeben. Die Temp. =  $17,7^\circ C$ .

Schnellerer Tropfenfall. Anfangs- und Endladung des Tropfens.

Beobachtungen.

Nr.	Electrolyt Spec. Gew.	$Hg E$ ←	$n$	$\tau$	$m$	$Hg_1 E T_A$ ←	$Hg_1 E T_A$ ←
1	a HCl	0,5668	100	81,7	0,0861	0,0268	0,108
	b 1,039		200	81,1	0,1325	0,0363	0,123
2	a $CuSO_4$	0,2830	100	63,4	0,0663	0,1686	0,202
	b 1,177		200	70,0	0,1151	0,1765	0,200
3	a $H_2SO_4$	0,8897	100	93,7	0,0994	0,2703	0,416
	b 1,139		200	106,2	0,1736	0,2942	0,421
4	c $ZnSO_4$	0,6885	200	254,1	0,1277	0,3414	0,503*
	a 1,435		100	59,0	0,0609	0,4570	0,549*
	b		200	67,3	0,1079	0,5323	0,583*

## Berechnungen.

Nr.	Electrolyt Spec. Gew.	Hg E ←	$e_e = E T_e$ →	$e_A = E T_A$	$\Delta e$	$\tau$	$P$
1	<i>a</i> HCl	0,5668	0,5400	0,459	0,081	0,817	0,0,861
	<i>b</i> 1,039		0,5303	0,443	0,087	0,406	0,0,663
2	<i>a</i> CuSO <sub>4</sub>	0,2890	0,1144	0,081	0,033	0,634	0,0,663
	<i>b</i> 1,177		0,1065	0,083	0,023	0,350	0,0,576
3	<i>a</i> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,8897	0,6194	0,473	0,146	0,937	0,0,994
	<i>b</i> 1,139		0,5955	0,469	0,127	0,531	0,0,868
4	<i>c</i> ZnSO <sub>4</sub>	0,6885	0,3471	0,186*	0,161	1,271	0,0,639
	<i>b</i> 1,435		0,2315	0,140*	0,092	0,590	0,0,609
			0,1562	0,106*	0,050	0,337	0,0,540

Zunächst kann man sehen, dass eine und dieselbe Capillare in den vier Electrolyten in sehr verschiedener Weise tropft. Die Reihen *a* und *b* beziehen sich je auf gleiche Höhen. Die in den vier Electrolyten gefundenen Werthe für  $\tau$  und  $P$  stimmen weder für *a* noch für *b*. Diese Werthe sind (beide) für H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> am grössten, und nehmen in der Reihenfolge HCl, CuSO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>4</sub> ab. In ZnSO<sub>4</sub> fallen also die kleinsten und schnellsten Tropfen.

Die Ladungen  $e_A$  sind als diejenigen anzusehen, welche ungefähr eine und dieselbe Zeit nach dem Abfall eines Tropfens an dem Nächstfolgenden bestehen. Sie werden sich demgemäss im gleichen Electrolyten um so weniger von den  $e_e$  unterscheiden ( $\Delta e$ ), je schneller die Tropfen fallen; ferner bei gleicher Tropfendauer aber verschiedenen Electrolyten um so weniger, je grössere Ladungen im Beginne der Ladungscurve erfolgen. Die voranstehende Tabelle bestätigt dies. Ist die Ladungscurve, wie bei ZnSO<sub>4</sub>, für die betrachteten Zeiten noch weit von ihrem Ende entfernt und in ihrem Anfangsgebiete weniger (vgl. Fig. 8) gegen die Abscissenaxe geneigt, so unterscheiden sich  $e_e$  und  $e_A$  aus diesem Grunde weniger voneinander. Es folgt schliesslich aus den Werthen von  $e_A$ : Die mittleren Ladungen ( $e_A$ ), welche in demselben Electrolyten an verschiedenen Tropfen nach einer und derselben Zeit<sup>1)</sup> bestehen, sind gleich, wie verschieden auch die Werthe von  $\tau$  und  $P$  für diese Tropfen sind.

1) Von dem Abfalle des vorhergehenden Tropfens an gerechnet.

D  
welch  
samer

B  
Fläche  
des ab  
gleich  
wachs  
Forme  
tropfen  
der F

In  
die Gr  
der Tr  
wicht  
nahm  
 $h = 31$   
den R  
nahm

A  
1,156,  
gleiche  
polirt:

Nr.	P
1	0,0 bis
2	0,0 bis
3	0,0 bis

Mittl. C  
E | T

A

Diese Beziehung ist gleichbedeutend mit der folgenden, welche sich aus den weiteren Versuchen mit etwas langsamem Tropfenfall ergab:

Bei verschiedenen Tropfengrößen und Geschwindigkeiten der Flächenausbildung, hängt in demselben Electrolyten die Ladung des abfallenden Tropfens von der Tropfendauer ab. Sie ist bei gleicher Dauer des Tropfens die gleiche und steigt mit wachsender Dauer. Diese Beziehung bestätigt unsere Formel (4), da in letztere die Größenverhältnisse des Kugeltropfens nicht eingehen.  $\tau$  allein bestimmt die Ladung nach der Formel und nach den Versuchen.

In den meisten der folgenden Messungsreihen variierte die Grösse der Tropfen mit der Druckhöhe  $h$  (also auch mit der Tropfendauer). Wir geben die Grenzwerte für das Gewicht  $P$  eines Tropfens innerhalb der Reihe an. Meistens nahm  $P$  mit  $h$  zu. In der folgenden Reihe 1 z. B. entsprach  $h = 31$  cm  $P = 0,00157$ ;  $h = 110$  cm  $P = 0,00204$  cm. In den Reihen 2 und 3 blieb  $P$  ziemlich constant, in anderen nahm  $P$  auch ab.

Aus drei Messungsreihen in  $H_2SO_4$  vom spec. Gew. 1,156, Temp. =  $18,4^\circ$  C. und  $Hg|E = 0,9042$  Volt sind für gleiche Werthe von  $\tau$  folgende von  $Hg|E|T_i$  in Volt interpolirt:

## Langsamer Tropfenfall.

Nr.	Pgr.	$\tau = 1,5''$	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0''
1	0,00157 bis 204	0,2011	0,1878	0,1745	0,1637	0,1539	0,1422	0,1333	0,1236
2	0,00336 bis 338	0,1776	0,1686	0,1608	0,1550	0,1496	0,1454	0,1389	0,1339
3	0,00116 bis 120	0,2121	0,1968	0,1821	0,1694	0,1618	0,1544	0,1468	0,1395
Mittl. Curve:		0,1969	0,1844	0,1725	0,1627	0,1551	0,1473	0,1397	0,1340
$E T_i$		0,7073	0,7198	0,7317	0,7415	0,7491	0,7569	0,7645	0,7702

Analog ergaben vier Reihen in  $CuSO_4$ : Temp. =  $17,7$ .

Nr.	Spec. Gew. Hg   E	Pgr.	$r = 0,3''$	0,5	0,75	1,0	1,5''
1	1,183 0,2806	0,0017 bis 0,0019	—	—	—	—	0,1381
2	1,168 0,2948	0,00105 bis 0,00112	—	—	—	0,1486	0,1310
3	1,168 0,2948	0,0471 bis 0,0460	0,1627	0,1586	0,1531	0,1478	—
4	1,177 0,2830	0,0,663 bis 0,0,576	0,1780	0,1723	0,1653	0,1581	—
Mittl. Curve			0,1704	0,1655	0,1592	0,1515	0,1346
E   T <sub>1</sub>			0,1157	0,1206	0,1269	0,1346	0,1515

Nr.	$r = 2,0''$	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5''
1	0,1217	0,1047	0,0882	0,0764	0,0655	0,0546	0,0458	0,0392
2	0,1115	0,0921	0,0840	—	—	—	—	—
Mittl. Curve	0,1166	0,0984	0,0861	0,0764	0,0655	0,0546	0,0458	0,0392
E   T <sub>1</sub>	0,1695	0,1877	0,2000	0,2097	0,2206	0,2315	0,2403	0,2469

Zur Messungsreihe (3) in  $\text{CuSO}_4$  diente die Fig. 10 gezeichnete Versuchsanordnung. Ein fest aufgestellter Glas-trichter  $T$  ist durch einen Schlauch  $S$  mit dem einen Ende  $a$  eines zweimal rechtwinklig gebogenen Capillarrohrs  $C$  verbunden. Das andere Ende  $b$  von  $C$  taucht in den Electro-lyten  $E$ .  $C$  und  $E$  sind durch den Horizont  $H$  zu heben. Hierdurch ist die Tropfendauer regulirbar.  $p$  sind Platin-drähte zwecks Leitung zum Electrometer.

Wir benutzen die gefundene Beziehung zur Aufstellung mittlerer Curven, welche  $e$ , als Function von  $r$  darstellen. Für  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{CuSO}_4$  finden sich diese Curven in den letzten Horizontalreihen vorstehender Tabellen. Diejenige für  $\text{CuSO}_4$  bezieht sich auf ein mittleres spec. Gew. von 1,176 und eine mittlere e. K.  $\text{Hg} | \text{CuSO}_4$  von 0,2861. Die Messungen in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sind aus dem Grunde schwieriger, weil sich die Kraft  $\text{Hg} | \text{E}$  hier oft stark ändert. Es ist deshalb der Einfluss der Concentration bei  $\text{HCl}$  untersucht. Den folgenden drei Reihen liegt nur je eine Messungsreihe zu Grunde. Die Zahlen bedeuten  $e = \text{E} | \text{T}_1$  in Volt.

Nr.	Electrol. Spec. Gew.	Hg   E Volt ← Temp.	$r = 1,5$	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
1	HCl 1,018	0,5528 19,8	0,5356	0,5370	0,5386	0,5403	0,5416	0,5430	0,5446	—
2	HCl 1,134	0,6307 21,5	0,6269	0,6275	0,6280	0,6286	0,6291	0,6296	0,6297	0,6305
3	ZnSO <sub>4</sub> 1,440	0,7010 18,0	—	0,4785	0,4842	0,4897	0,4940	0,4960	0,4979	0,4998
			$r = 7,693$		22,355					
			3		0,5100		0,5658			

Die entsprechenden Curven  $e_r$  = Function ( $r$ ) finden sich auf Fig. 11. Sie sind gerade Linien und darstellbar in der Form  $e = a + b\tau$ . Es folgt dann nach den Formeln (5), (6), (7) für den Ausdruck der Ladungscurve  $f_{(r)} = a + \frac{1}{3}b\tau$ ;  $a$  und  $b$  sind die gleichen Coëfficienten wie in  $e$ . Neben diesen Coëfficienten stehen in der folgenden Tabelle unter  $a$  und  $\beta$  die entsprechenden, welche  $e$  und  $f$  in Bruchtheilen der Entladung Hg | E ergeben. Unter  $\Theta$  stehen diejenigen Werthe, welche der Gleichung  $f_{(\Theta)} = \text{Hg} | \text{E}$  genügen (oder derjenigen:  $a + \frac{1}{3}\beta\tau = 1$ ). Nach  $\Theta''$  hat demnach eine ihre Gestalt nicht verändernde Quecksilberoberfläche in den betr. Electrolyten ihre volle Ladung erreicht, vorausgesetzt, dass die angeführten Ausdrücke für  $f_{(r)}$  bis zum Ende der Ladungscurve gelten. Nur für H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und ZnSO<sub>4</sub> überschreiten die Werthe von  $\Theta$  die Gültigkeitsgrenze.

Electrolyt Spec. Gew.	Hg   E Volt ←	Coefficienten für $e$ und $f$				gültig von $r =$ bis $r =$		$\Theta''$
		in Volt		in Bruchth. von Hg   E				
		$a$	$b$	$\alpha$	$\beta$			
HCl 1,018	0,5528	0,5311	0,00298	0,9610	0,00539	1,5	5	4,33
HCl 1,134	0,6307	0,6256	0,00094	0,9920	0,00149	1,5	5	3,22
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,156	0,9042	0,682	0,0186	0,754	0,0206	1,5	5	7,15
CuSO <sub>4</sub> 1,176	0,2861	0,114	0,0256	0,398	0,0895	0,3	5,5	4,04
ZnSO <sub>4</sub> 1,440	0,7010	0,4808	0,00380	0,6858	0,00542	3,5	22	34,8
		(0,4581)	0,0102	0,6536	0,0146	2	(3,5)	

Der gesammte Verlauf der Ladungscurve.

Zwecks einer Uebersicht stellen wir noch einige Werthe von  $f_{(r)}$  zusammen, ausgedrückt in Bruchtheilen der Endladung:

Electrolyt *	vgl. p. 816		vgl. p. 823	
	$\tau = 0,001''$	$0,002''$	$1,5''$	$3''$
ZnSO <sub>4</sub> concentrirt	0,083	0,101	0,699 (0,690)	0,713 (0,727) <sup>1)</sup>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> „	0,215	0,314	0,806	0,857
HCl verdünnt	0,601	0,967	0,975	0,988
CuSO <sub>4</sub> concentrirt	0,231	0,248	0,622	0,846

Auf Fig. 12 finden sich die entsprechenden Curven, die punktirte Verbindungslinie von  $\tau = 0,002$  bis  $\tau = 1,5$  beruht auf keiner Beobachtung. Für den Anfang der Curven hat man den auf p. 808 gegebenen relativen Verlauf zu berücksichtigen.

Die im Anfang alle anderen weit überragende Curve von CuSO<sub>4</sub> flacht sich bald ab und liegt bei  $\tau = 1,5''$  sogar unter allen übrigen; doch erreicht sie infolge einer schnelleren Steigung ihren Endwerth fast zugleich mit HCl. Die Curve in diesem Electrolyten hat fast ihren ganzen Anstieg nach  $0,002''$  schon vollendet. Von hier an wächst sie nur noch äusserst wenig und allmählich. Nächste ihr ist die Curve in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei  $0,002''$  die höchste; sie wächst nach der Tabelle p. 816 noch bis  $\tau = 0,004''$  mit derselben Steigung, geht dann aber bald in ein viel allmählicheres Ansteigen über. Den langsamsten Anstieg zeigt die Curve in ZnSO<sub>4</sub>. Sie braucht die lange Zeit von  $\frac{1}{2}$  Minute zur Erreichung ihres Endwerthes.

Was wir früher<sup>2)</sup> nur aus dem Verhalten der Strahl-electrode in diesen Electrolyten schlossen, ist durch die vorangehenden Messungen bestätigt und präcisirt.

Dieselben Messungen auf das in gewisser Beziehung<sup>2)</sup> interessante Zinkamalgam auszudehnen, ist infolge der Inconstanz des Amalgamstrahles unmöglich. Einige Versuche ergaben, dass der mit seinem Zerreisepunkt über Zinksulfat justirte Amalgamstrahl bei einer Strahlgeschwindigkeit von 4500 mm/sec. noch etwa eine Ladung von 0,01 Dan. erhält. Er ladet sich also eher, als der Quecksilberstrahl in den untersuchten Electrolyten. In einem früheren Versuche<sup>3)</sup>

1) Entsprechend den eingeklammerten Werthen der vorigen Tabelle.

2) F. Paschen, Wied. Ann. 41. p. 205. 1890.

3) F. Paschen, Wied. Ann. 41. p. 203. 1890.

beobachteten wir eine Ladung von 0,14 Dan. am richtig justirten Amalgamstrahle. Der richtig justirte Quecksilberstrahl nahm in  $CuSO_4$  seine grössten Ladungen an; doch wurde hier keine grössere Ladung als 0,04 Dan. beobachtet.

Der in  $ZnSO_4$  ganz eintauchende Amalgamstrahl war stets nur um äusserst geringe Beträge positiv gegen das untere Amalgam, trotzdem seine Länge und Flussgeschwindigkeit in sehr weiten Grenzen variirt wurden. Die grösste dabei erhaltene Differenz betrug 0,0061 Dan.

Einige der Werthe der e. K.  $Am|ZnSO_4$ , welche sich bei diesen neuen Versuchen ergaben, waren verschieden von den früher gefundenen, und zwar bei unruhigen Strahlbildungen noch kleiner, bei ruhigen dagegen grösser. Es ist wahrscheinlich, dass unruhige Amalgamstrahle wegen der grossen Ladungsgeschwindigkeit des Amalgams in Zinksulfat nie ladungslos erscheinen können. Ruhige Strahlen sind aber schwer zu erzielen. Es gelang bisweilen, auf kürzere Zeit bedeutend ruhigere herzustellen, als in den früheren Versuchen. Die jetzt mit solchen erhaltenen Werthe für  $Am|ZnSO_4$  bei ähnlichem Zinkgehalt des Am, wie früher, und concentrirtem  $ZnSO_4$  lagen zwischen 0,35 und 0,43 Dan., sodass für die Kraft  $Am|Hg$  nur noch Werthe übrig blieben wie: 0,087, 0,081, 0,070, 0,058, 0,003 Dan.

Hr. E. Warburg<sup>1)</sup> hat den Einfluss des im Electrolyten aufgelösten Sauerstoffs auf die Kraft  $Metall|Electrolyt (M|E)$  untersucht und gelangt zu der Annahme, dass sich in denjenigen Theilen des Electrolyten, welche die Electrode umspülen, stets etwas von dem Metalle der Electrode in Lösung befindet. Die e. K.  $M|E$  ist im Falle einer lufthaltigen Lösung  $E$  stets grösser, als wenn dieselbe Lösung  $E$  möglichst von der absorbirten Luft befreit ist.

Hiernach erscheint zunächst nur die bezeichnete e. K. als eine zusammengesetzte. Indessen macht Warburg weiter<sup>2)</sup> darauf aufmerksam, dass unter dieser und einigen specielleren Annahmen im Falle des Quecksilbers die Erscheinungen

1) E. Warburg, Wied. Ann. 38. p. 320. 1889.

2) E. Warburg, Wied. Ann. 41. p. 1. 1890.



des Capillarelectrometers und der Tropfelectrode sich in neuer Weise deuten lassen. Die weiteren Annahmen sind: 1) Es findet eine Verdichtung des im Electrolyten aufgelösten Quecksilbersalzes auf der Oberfläche der Electroden statt. 2) Der Polarisationsstrom ändert durch Electrolyse diese Oberflächendichtigkeit des Quecksilbersalzes. Diejenige e. K., welche im Capillarelectrometer das Maximum der Oberflächenspannung hervorruft, erscheint nach Warburg nicht mehr als diejenige: unteres  $\text{Hg}|\text{Electrolyt}$ , sondern als diejenige einer Art von Concentrationselement. Die zum Maximum der Oberflächenspannung polarisirte Hg-Fläche enthält nämlich kein verdichtetes Quecksilbersalz mehr, hat aber noch ein vom Electrolyten verschiedenes Potential. Die gleiche Deutung erfährt die Kraft  $\text{Hg}|\text{E}|$  Tropfelectrode, indem die Tropfelectrode definirt wird als eine isolirte Quecksilbermasse, welche in einem Electrolyten fortschreitender Dehnung unterworfen wird. In ähnlicher Weise wie bei früheren Begründungen der Tropfelectrode soll durch die Dehnung eine Art Entladung der Electrode stattfinden: nämlich hier von condensirtem Quecksilbersalz, welches bei der Dehnung verdünnt wird.

Es hat sich in unseren Versuchen gezeigt, dass für die Potentialdifferenz an der Tropfelectrode nicht die Art der Dehnung ihrer Oberflächentheilen das Entscheidende ist, sondern die Zeit, während welcher jedes Theilchen mit dem Electrolyten in Berührung ist. Nicht eine Entladung der Electrode durch die Dehnung, sondern die Ladung der benetzten Oberflächentheile ist bei der Deutung der Erscheinungen an der Tropf- und Strahlelectrode in Betracht zu ziehen. Eine Entladung findet nur durch abfallende Flächen-theile statt, falls dieselben sich bereits mit einer electrischen Differenz versehen haben. Diese Theile entladen ferner auch nur den Ladungsbetrag, welcher sich an ihnen ausgebildet hat. Zur Annahme etwa vorher schon bestehender electrischer Differenzen sehe ich keinen Grund.

1) Die Voraussagung einer Electrode ohne Potentialsprung durch Hrn. von Helmholtz auf Grund der Annahme einer langsamen Ladung des Hg beruhte wohl auf dem hier angewandten Gedankengange. Erst die nähere Erklärung mit Hülfe der Doppelschichten, wie sie später auch von Hrn. Ostwald aufgenommen wurde, basirt auf dem Princip der



Der Fall, dass eine in einem Electrolyten ruhende Quecksilberoberfläche plötzlich gedehnt wird, ist ein wesentlich anderer. Die hier vorhandene Ladung fehlt der Tropfelectrode. Dieser Fall ist in gewisser Hinsicht die Umkehrung der Erscheinungen des Capillarelectrometers. Denn man kann aus den Gleichungen, welche für die letzteren aufgestellt sind, sowohl aus denen der Herren Lippmann<sup>1)</sup> und v. Helmholtz<sup>2)</sup>, wie aus denen des Hrn. Warburg nachweisen, dass an der gedehnten Fläche bei *unendlich grosser Dehnungsgeschwindigkeit*<sup>3)</sup> dieselbe Potentialdifferenz besteht, wie an dem zum Maximum der Oberflächenspannung polarisirten Meniscus des Capillarelectrometers. Bei den praktisch herstellbaren Dehnungsgeschwindigkeiten wird den frisch mit dem Electrolyten in Berührung tretenden Flächen theilen Zeit bleiben, sich noch mit einer Ladung zu versehen. In Hrn. Pellat's Versuch der Dehnung einer Zinkamalgamfläche in Schwefelsäure (verd.) erhielten sogar alle Theile wahrscheinlich schon ihre volle Ladung.<sup>4)</sup>

Auf den Fall der von Hrn. Ostwald früher<sup>5)</sup> und von uns hier benutzten Tropf- oder Strahlelectroden sind jene Gleichungen nicht anwendbar; denn hier handelt es sich, wie wir gesehen haben, nicht um eine Entladung der Electrode durch Dehnung.

Unsere Auffassung von dem Phänomen führte zu der von den Erscheinungen des Capillarelectrometers unabhängigen Begründung einer ladungslosen Electrode. Die Nothwendigkeit einer specielleren Annahme über das Wesen der Kraft  $Hg|E$  trat nicht ein.

Setzen wir mit Warburg an der Oberfläche des unter Entladung. Doch finden sich in Ostwald's Abhandlung vereinzelt Stellen, an welchen auch das hier gegebene Erklärungsprincip der Tropfelectroden angewandt wird.

1) Lippmann, Ann. de chim. et de phys. (5) 5. p. 515. 1875.

2) H. v. Helmholtz, Wissensch. Abh. I. p. 925.

3) Und zwar ist nach den erwähnten Gleichungen nur nöthig, dass die Fläche von einer endlichen zu einer unendlich grossen gedehnt wird. Nach den Resultaten unserer Versuche tritt die weitere Bedingung als wesentliche hinzu, dass diese Dehnung in so kurzer Zeit geschehe, dass die frischen Theile der Fläche sich noch nicht laden können. Die bezeichnete Potentialdifferenz an der so gedehnten Fläche bleibt ferner auch nur während so kurzer Zeit bestehen.

4) F. Paschen, Wied. Ann. 41. p. 209 Anm. 2. 1890.

5) W. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 1. p. 583. 1887.

der Lösung befindlichen Quecksilbers eine Condensation von Quecksilbersalz voraus, so hat unsere Strahlelectrode zur Vermeidung der Ladung folgende zwei Bedingungen zu erfüllen. Die Zeit, während welcher diejenigen Theile des Strahles, welche die Leitung im Kreise herstellen, mit dem Electrolyten in Berührung sind, darf nicht genügen 1) um Quecksilber in Lösung zu senden, resp. bereits in der Lösung befindliches Quecksilbersalz zu condensiren; 2) um eine Kraft  $Hg|Electrolyt$  aufkommen zu lassen. Zu beiden Wirkungen müssen endliche Zeiten nöthig sein. Die kürzere dieser Zeiten habe den Werth  $\tau_1''$ . Ist dann jedes Theilchen während einer kleineren Zeit als  $\tau_1''$  mit dem Electrolyten in Berührung und gleichzeitig mit der Electrode in Verbindung, so bleiben nicht nur diese Theile ladungslos, sondern es unterscheidet sich zugleich auch die Lösung unter dem Strahl weder chemisch noch electricisch von derjenigen im übrigen Electrolyten bis zur Oberfläche des unteren Quecksilbers hin. Wir messen also die an dieser Fläche vorhandene Kraft.

Wir haben im Vorhergehenden electromotorische Veränderungen an der Grenzfläche  $Hg|E$  kennen gelernt, welche zu einer Zeit  $\tau_1 < 0,041''$  nach der Herstellung dieser Grenzfläche beginnen ( $\tau_1$  ist wahrscheinlich sehr viel kleiner als  $0,041''$ ) und dauern bis  $\tau_2 =$  mehrere Secunden. Die Constanz der Kraft  $Hg|E$  Strahl für Zeiten unterhalb  $\tau_1$  wurde etwa bis  $\frac{1}{4}\tau_1$  nachgewiesen. Denn wir konnten die dem Beginne der Ladungslosigkeit entsprechende Strahlgeschwindigkeit etwa auf ihren vierfachen Werth steigern, ohne dabei die geringste Aenderung der bezeichneten Kraft zu erhalten. Unter der Berücksichtigung der wahrscheinlich sehr kleinen hierbei hergestellten Berührungszeiten halte ich dafür, dass die oben bestimmte Ladungscurve beide Erscheinungen umfasst, diejenige der Warburg'schen Wirkung und die Ausbildung der eigentlichen Kraft  $Hg|Electrolyt$ . Welchem Theile der Curve die eine dieser Erscheinungen angehört, wird aus dem Verhalten des Zinkamalgamstrahles in Zinksulfat wahrscheinlich. Hier kommen die Warburg'schen Wirkungen zum Fortfall.<sup>1)</sup> An diesem Metalle vollziehen

1) E. Warburg, Wied. Ann. 38. p. 337. § 23. 1889; 41. p. 13 unten. 1890.

sich nun (p. 825) alle electromotorischen Veränderungen bis zu einer Zeit  $\vartheta$  von der Grössenordnung  $10^{-3}$  Secunden: entsprechend dem ganz eintauchenden Strahl. Für grössere Zeiten als  $\vartheta$  finden keine erheblichen Veränderungen mehr statt. Danach wären die für  $\text{Hg}$  in den untersuchten Electrolyten für grössere Zeiten als  $\vartheta$  noch stattfindenden Veränderungen der Warburg'schen Wirkung allein zuzuschreiben. Der erste Anstieg der Curven bis  $\tau = \vartheta$  entspräche vorzugsweise der Ausbildung der Kraft  $\text{Hg}|\text{Electrolyt}$ , der allmähliche weitere Anstieg dagegen nur der Bildung von Quecksilbersalz. In  $\text{HCl}$ , wo nur geringe Mengen von Quecksilbersalz in Lösung bestehen können, ist auch die entsprechende Ladungszunahme eine sehr geringe. In  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , wo nach Warburg eine starke Auflösung von Quecksilbersalz stattfindet, ist auch die allmähliche Ladungszunahme von  $\tau = 0,005''$  an noch eine recht starke. Wahrscheinlich ist die oft noch Tage lang zu beobachtende Vergrösserung von  $\text{Hg}|\text{H}_2\text{SO}_4$  nur eine Fortsetzung des letzten Theiles der Ladungscurve und entspringt, wie dieser der Warburg'schen Wirkung.

Es scheint, dass die reinen Kräfte  $\text{Hg}|\text{Electrolyt}$ , welche nach Abzug der dem zweiten Theil der Curve entsprechenden Ladungszunahmen übrig bleiben, den aus den Reactionswärmen<sup>1)</sup> berechneten näher rücken.

Lässt man das Quecksilber des Strahles sich mit demjenigen vereinigen, an dessen Grenzfläche die Kraft gemessen wird, so findet man häufig eine Störung und kann sie als Warburg'sche Erscheinung deuten. In der Anordnung Fig. 3 befand sich z. B. Quecksilber unter verdünnter Schwefelsäure. Sofort nach dem Zusammengiessen betrug die e. K.  $e = \text{Hg}_1|\text{E}|\text{Hg}_2$ , solange kein Strahl floss,  $e = -0,0010$ . Dan. Liess man den von Anfang an ganz eingetauchten Strahl über  $\text{Hg}_2$  fliessen, so fand sich  $e = +0,0042$  und stieg allmählich noch etwas. Hob man den Strahl, bis der Zerreisspunkt sich über der Flüssigkeitsoberfläche befand, sodass von den Tropfen reichlich Luft in den Electrolyten hinein-

1) Hier sind die Zahlen von Hrn. W. Nernst zu berücksichtigen (Zeitschr. für Phys. Chem. 2. p. 27. 1888).

gerissen wurde, so stieg die Kraft  $e$  noch bedeutend und betrug nach  $\frac{1}{2}$  Stunde  $e = 0,0250$  Dan. Liess man den Strahl dann wieder aussetzen, so blieb  $e = 0,025$  Dan. längere Zeit bestehen.<sup>1)</sup> Analoge Erscheinungen finden in den anderen Electrolyten statt.

Nach längerem Fließen zeigt sich ferner in allen untersuchten Electrolyten das abgeflossene Quecksilber mit einer dünnen Schicht Quecksilbersalz bedeckt. Die kleinen Tröpfchen umgeben sich vor ihrer Vereinigung mit dem unteren Quecksilber mit einer Schicht gelöstem Quecksilbersalz. Durch die Vereinigung führen sie diese Schicht dem unteren Quecksilber zu. Da letzteres eine Oberfläche von constanter Grösse hat, wird das Salz auszufallen beginnen, sobald es in solcher Menge angesammelt ist, dass nicht mehr alles in Lösung bestehen kann. Das gelöste Salz bewirkt nach Warburg das Wachsen der e. K.  $\text{Hg}|\text{E}$ . Ich fand diese Zunahme am stärksten in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , jedoch bei einer mittleren Concentration der Säure nicht grösser als  $0,03$  Dan.; am kleinsten in  $\text{HCl}$ , dagegen wird hier sehr bald Calomel abgeschieden.

Die oben stets benutzte Anordnung Fig. 3 vermeidet die Fehler aus dieser Quelle. Das Quecksilber  $\text{Hg}_1$  behielt immer seine blanke Oberfläche. Das nicht zu vermeidende langsame Wachsen der Kraft  $\text{Hg}_1|\text{E}$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  beeinflusste infolge der beständigen Controle dieser Kraft unsere Messungen nicht. Damit die allmähliche Durchdringung der Flüssigkeiten mit Quecksilbersalz während der Versuche nicht störte, liess ich die Anordnung unter fließenden Strahlen vor jeder Messung längere Zeit stehen. Die Lösungen enthalten also in allen Versuchen etwas Quecksilbersalz im Inneren; jedoch je nach ihrem Sauerstoffgehalte verschiedene Mengen, sodass hier eine nicht controlirte Fehlerquelle vorliegen kann.

Es seien noch zum Schlusse die mittleren Werthe der Kräfte  $e = \text{Hg}|\text{E}$  angeführt, welche sich aus den sämt-

1) Für concentrirtere Schwefelsäurelösungen ist bereits früher die Bildung von Quecksilbersalz bemerkt (F. Paschen, Wied. Ann. 41. p. 56. 1890). An der dort bemerkten Gasentwicklung von den fallenden Tropfen ist auch die mitgerissene Luft theilhaftig.

lichen früher und jetzt mit der Strahlelectrode von mir angestellten Messungen ergaben. Die Zahlen bedeuten Volt,  $s$  ist das spec. Gew. Die Temperatur war 17 bis 20° C.,  $e$  als Function von  $s$  verläuft innerhalb nicht zu weiter Concentrationsgrenzen geradlinig. Für HCl und  $CuSO_4$  genügt innerhalb der angegebenen Grenzen der Ausdruck  $e = a + bs$ .

## 1) HCl

$$e = -0,113 + 0,654 \cdot s \text{ gültig von } s = 1,000 \text{ bis } s = 1,120,$$

2)  $CuSO_4$ 

$$e = 1,393 - 0,940 \cdot s \quad " \quad " \quad s = 1,150 \quad " \quad s = 1,210.$$

Die Curve für  $H_2SO_4$  ist schwach gekrümmt. Wir geben einzelne Punkte derselben in solchem Abstände, dass zwischen ihnen lineare Interpolation erlaubt ist.

3) $H_2SO_4$	$s = 1,000$	$1,100$	$1,200$	$1,300$
	$e = 0,779$	$0,855$	$0,946$	$1,029$

4)  $ZnSO_4$ . Die Kraft in einer und derselben Lösung blieb innerhalb der Dauer der obigen Versuche (4 bis 6 Stunden) sehr constant. Jedoch ergaben sich zwischen den an verschiedenen Tagen und mit verschiedenen Salzproben vorgenommenen Messungen erhebliche Abweichungen. Da die Messungen in diesem Electrolyten keinerlei Schwierigkeiten bieten, glaube ich, dass die Ursache in einer Veränderlichkeit der oft sehr concentrirten Lösungen zu suchen ist. Die Kraft nimmt mit steigender Concentration ab und zwar: 1) in mit Bariumcarbonat vorher gekochten Lösungen von 0,71 Volt ( $s = 1,02$ ) bis 0,63 Volt ( $s = 1,4$ ). 2) in Lösungen, welche durch häufiges Schütteln mit etwas Zinkoxyd neutralisirt waren, von 0,70 Volt ( $s = 1,40$ ) bis 0,68 Volt ( $s = 1,46$ ). Besonders die letzten Lösungen zeigten die Unregelmässigkeiten.

Von folgender allgemeinen Regel habe ich keine Ausnahme gefunden: Die e. K.  $Hg|E$  wächst mit steigender Concentration der Lösung für Säuren, nimmt ab für Neutralsalze. Für die e. K.  $M|E$  anderer Metalle hat sich dieselbe Regel bestätigt mit Ausnahme der Kraft  $Zn|ZnSO_4$ .

## Zusammenfassung der Resultate.

Die voranstehenden Versuche bezwecken eine Kenntniss der Ausbildung der electromotorischen Kraft Queck-

silber  $|Electrolyt = Hg|E$  mit der Zeit (der Ladungscurve  $Hg|E = f(t)$ ;  $t =$  die Zeit, gerechnet von der Herstellung der Grenzfläche  $Hg|E$  an).

Es zeigt sich, dass die mittlere Potentialdifferenz an einer Fläche von  $Hg$ , welche sich in einem Electrolyten vergrössert, nicht so sehr von der Art der Flächenvergrösserung abhängt, als vielmehr von der Zeit, während welcher jedes Flächentheilchen mit dem Electrolyten in Berührung steht. Die Erscheinung ist nicht aufzufassen als eine Entladung der Flächen durch Dehnung, sondern als eine Ladung derselben. Die mittlere electromotorische Kraft an der Fläche baut sich aus denjenigen auf, welche sich an den einzelnen Theilchen in der Zeit ihrer Berührung mit dem Electrolyten ausgebildet haben.

Fälle, in welchen die Flächenvergrösserung der Messung unterliegt, sind 1) ein in den Electrolyten tauchender Quecksilberstrahl, 2) kleine Quecksilbertropfen, welche in einem Electrolyten aus feiner Oeffnung hervorquellen. In diesen beiden Fällen ergeben sich Werthe der Function  $f(t)$  selber und zwar: im Fall 1) für Zeiten von der Grössenordnung  $10^{-3}$  Sekunden; im Fall 2) für solche von der Grössenordnung 1 Secunde. Der Beginn der Ladungscurve ist für Zeiten zu suchen, deren Grössenordnung  $< 10^{-5}$  Sekunden ist. Der relative Anfangsverlauf der Curven für verschiedene Electrolyten ist ermittelbar. Der Anfangsverlauf der Curven bis zu einer Zeit  $t$  von der Grössenordnung  $10^{-3}$  geschieht in schnellem Anstiege und entspricht wahrscheinlich der Ausbildung der reinen Kraft  $Hg|E$ . Von hier an wächst die Kraft  $Hg|E$  viel langsamer und zwar sehr wenig für  $E = HCl$ , noch recht bedeutend für  $E = H_2SO_4, ZnSO_4, CuSO_4$ . Dieser letzte Verlauf entspricht wahrscheinlich der von Hrn. Warburg betonten Bildung von Quecksilbersalz an der Grenzfläche  $Hg|E$ , sodass die schliesslich an dieser Grenzfläche vorhandene electromotorische Kraft eine zusammengesetzte ist.

Münster, den 16. October 1890.

## XI. *Ueber electricische Wellen in offenen Strombahnen; von A. Elsas.*

Fliesst in einem geschlossenen Leiterkreise ein electricischer Strom von constanter Intensität, so wird auf einen anderen Leiterkreis, von welchem ein Punkt mit einem Punkte des ersten durch einen dünnen Draht verbunden ist, erfahrungsgemäss kein Strom übertragen, und man kann theoretisch wie practisch die Strömung im Hauptkreise als vollständig unabhängig von dem angehängten Leiter betrachten.

Andererseits ist es zweifellos, dass die Theorie den Einfluss eines in der angegebenen Weise mit der Hauptstrombahn verbundenen Nebenkreises nicht ohne Weiteres vernachlässigen darf, wenn sie die Bewegung der Electricität, welche beim Oeffnen oder Schliessen des Hauptstromes eintritt, betrachten will oder wenn sie sich auf den Verlauf electricischer Schwingungen im Hauptkreise richtet. Auch ist es ebenso unzweifelhaft, dass eine Uebertragung electricischer Bewegung auf den Nebenkreis anzunehmen ist, sobald man diesem einen Einfluss auf die Hauptstrombahn zuschreiben muss. In welchen Fällen nun von dem angehängten Leiter nicht abgesehen werden darf, und unter welchen Bedingungen eine electricische Bewegung in diesem der Beobachtung zugänglich gemacht werden kann, darüber liegen verhältnissmässig wenige Erfahrungen vor.

Dass die sehr schnellen Schwingungen bei der Entladung eines kräftigen Inductoriums sich in einen Leiter, der mit einem Punkte des Entladungskreises verbunden ist, fortpflanzen, ist durch die Versuche, welche Hr. Hertz als einleitende in seiner ersten Abhandlung über sehr schnelle electricische Schwingungen beschreibt <sup>1)</sup>, wie durch Entladungserscheinungen in Geissler'schen Röhren, welche einseitig mit einem Pol des Inductoriums verbunden werden, experimentell bewiesen.

1) H. Hertz, Wied. Ann. 31. p. 421. 1887.



Im Folgenden werde ich zunächst einige leicht anzustellende Versuche beschreiben, welche zeigen, dass auch Ströme geringer Intensität in dem Schliessungskreise eines galvanischen Elementes, wenn sie in langsamen Tempo unterbrochen und wiederhergestellt werden, noch merkliche electrische Bewegungen in einem angehängten Leiter durch Uebertragung hervorrufen.

### § 1. Apparate.

Der primäre Stromkreis, dessen ich mich bei diesen Versuchen vorzugsweise bedient habe, besteht aus einem galvanischen Element, einem sogleich zu beschreibenden Federunterbrecher und den kurzen Drähten, welche diesen mit dem Element verbinden.

Der Unterbrechungsapparat, welchen Fig. 1 in  $\frac{1}{3}$  der wirklichen Grösse darstellt, sollte einige Bedingungen erfüllen, welche bei den gebräuchlichen selbstthätigen Unterbrechungsapparaten selten gleichzeitig befriedigt werden, weshalb ich ihn ausführlich beschreibe. Zunächst sollte die Feder nur wenige Schwingungen in der Secunde vollführen, damit ein in die

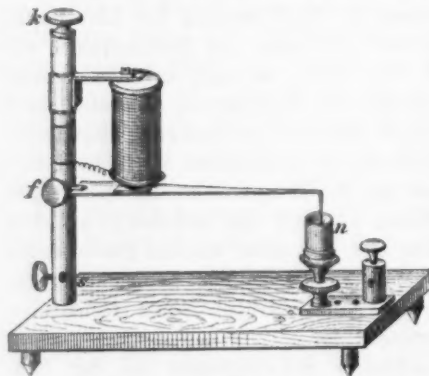


Fig. 1.

Nebenleitung eingeschaltetes, oder falls die Nebenleitung nicht einen geschlossenen Kreis bildete, an das Ende derselben angehängtes Telephon, welches als Beobachtungsinstrument diente, nicht einen musikalischen Ton, sondern ein tickendes Geräusch gäbe. Diese Einrichtung erschien mir empfehlenswerth, weil nach meinen Erfahrungen das Ohr weit empfindlicher ist für ein charakteristisches Geräusch als für einen musikalischen Ton, und weil es durch ein solches



Geräusch nicht zu schnell ermüdet wird. Der Apparat sollte ferner möglichst geräuschlos arbeiten und nur schwache Ströme zum Betriebe bedürfen.

Um diese Zwecke zu erreichen, wurde die Unterbrechungsfeder aus dünnem Messingblech in Gestalt eines gleichschenkeligen Dreiecks von 1 cm Grundlinie und 10 cm Höhe geschnitten, an der Basis in einen kurzen dicken Stift aus Messing eingelöthet und an der Spitze mit einer zur Dreiecksfläche rechtwinkeligen Platinspitze versehen. In etwa ein Drittel der Länge, von der Basis aus gerechnet, ist ein dünnes Eisenplättchen aufgelöthet, auf welches der kleine Electromagnet des Apparates wirken soll. Dieser ist, wie Figur zeigt, oberhalb der Feder angebracht und an einer kleinen verticalen Säule mittelst einer Messinghülse verschiebbar. Der obere Theil der Säule ist von der unteren Hälfte durch ein Zwischenstück aus Hartgummi isolirt; er wird durch die Messinghülse mit dem einen Drahtende des Electromagnetröllchens metallisch verbunden. Der untere Theil trägt bei  $f$  die durch eine Klemmschraube festgehaltene Feder und ist mit dem anderen Ende des Drahtes verbunden.

Den Kopf der Säule bildet eine Klemmschraube  $k$ , an welcher der Strom in den Apparat eingeleitet wird, während die Ableitung durch den Quecksilbernaf  $n$  erfolgt, in den die Platinspitze der Feder eintaucht. Die Säule hat am Fuss noch eine Klemmschraube  $s$ , welche zur Befestigung des zum secundären Leitungskreise führenden Drahtes dient.

Da die Spitze der Feder zufolge der Anordnung des Apparates einen verhältnissmässig grossen Schwingungsbogen beschreibt, ist die Einstellung, welche in der gebräuchlichen Weise durch Höher- und Tiefschrauben des Quecksilbernafes bewirkt wird, leicht zu erreichen. Die Platinspitze ist scharf gefeilt, um die Unterbrechungsfunken, welche überdies durch Aufgiessen von Alkohol auf das Quecksilber des Nafes gedämpft werden, fast geräuschlos zu machen.

Die Anordnung des Hauptstromkreises, in welchem durch den Unterbrechungsapparat die periodische Electricitätsbewegung erzeugt werden soll, ist aus der schematischen

Fig. 2 ersichtlich.  $E$  ist ein galvanisches Element,  $nf$  der Unterbrecher,  $s$  die Klemmschraube, an welche der secundäre Leiter angeschlossen wird.

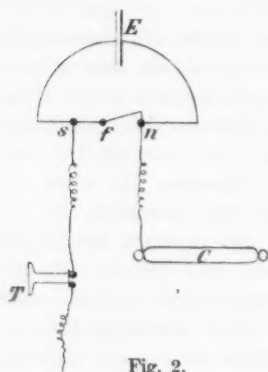


Fig. 2.

Zur Orientirung über die Stromintensität, mit welcher gearbeitet wurde, mögen die Angaben dienen, dass als Stromquelle ein grosses Daniell- oder ein Chromsäureelement benutzt wurde und dass der Widerstand des Kreises, der wesentlich von der kleinen Electromagnetrolle des Unterbrechungsapparates herrührte, ungefähr vier S.-E. betrug. Die Unterbrechungsfeder vollführte zwei bis sechs ganze Schwingungen in der Secunde, je nach ihrer Dicke.

#### § 2. Uebertragung der electricen Bewegung auf einen angehängten Leiter.

Wenn die electriche Wellenbewegung, welche beim Oeffnen und Schliessen des Stromes im Hauptkreise entsteht, in einer durch einen dünnen Draht mit ihm verbundenen geschlossenen Nebenleitung wahrnehmbare Oscillationen erregen soll, ist es nothwendig, dass in einem Drahte, welcher einen Punkt des Hauptkreises zur Erde ableitet, eine kräftige Uebertragung der Schwingungen bemerkbar werde. Ich constatirte daher zunächst, dass ein in eine solche Ableitung eingeschaltetes Telephon ein intensives tickendes Geräusch, dessen Tempo natürlich der Periode der Stromunterbrechung entsprach, hören liess. Das Geräusch wurde etwas schwächer, wenn man das durch einen Draht mit einer Gasleitung verbunden gewesene Ende des Telephondrahtes zwischen die Finger nahm und so durch eine schlechte Leitung zur Erde ableitete. Wurde das Ende des Telephondrahtes mit der einen Platte eines Kohlrausch'schen Condensators verbunden, dessen andere Platte metallisch zur Erde abgeleitet war, so konnte noch bei einem Plattenabstand von mehreren Centimetern (je nach der Empfindlichkeit des Telephons war

der Abstand grösser oder kleiner) das Ticken wahrgenommen werden, während es immer intensiver wurde, je mehr man die Platten zusammenschob. Hieraus ist zu schliessen, dass eine merkliche Uebertragung der electrischen Bewegung aus dem Hauptkreise auf einen angehängten isolirten Conductor von grösserer Oberfläche stattfinden muss, und dass die Stärke dieser Uebertragung von der Capacität des Conductors abhängt. Versuche mit den auf Glassäulen isolirten Conductoren von Electrisirmaschinen bestätigten die Richtigkeit dieser Folgerung.

Es erscheint als eine nothwendige Forderung der Theorie, dass die Potentialänderungen zu beiden Seiten der Unterbrechungsstelle im Hauptkreise einander gleich sind. Dieser Forderung entspricht es, dass man das *Telephon T* an einen Punkt *s* auf der einen Seite der Unterbrechungsstelle anhängen und das zweite Ende des Telephondrahtes frei in der Luft schweben lassen kann (Fig. 2), wenn man einen Punkt *n* auf der anderen Seite der Unterbrechungsstelle mit einem grossen Conductor *C* verbunden oder zur Erde abgeleitet hat; das Telephongeräusch hat dann dieselbe Intensität, wie wenn das Telephon in die Ableitung von *n* eingeschaltet wäre.

Indem wir uns nunmehr den Erscheinungen in einem geschlossenen Leiterkreise, von dem ein Punkt mit einem Punkte des Hauptstromkreises verbunden ist, zuwenden, haben wir nach dem Vorhergehenden zunächst zu beachten, dass wir einen Punkt auf der anderen Seite der Unterbrechungsstelle in letzterem Kreise zur Erde ableiten müssen, damit eine erhebliche Uebertragung electrischer Bewegung auf den Nebenkreis stattfinde. Wir legen, Fig. 3, den Quecksilbernapf *n* an Erde und befestigen die Zuleitung zum Nebenkreise in einem Punkte *s* hinter der Unterbrechungsfeder *f*.

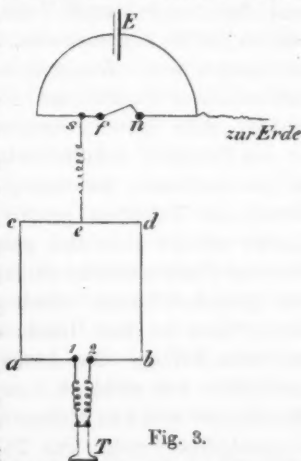


Fig. 3.

Um den Versuch über die Interferenz der electrischen Wellen im Nebenkreise nachzuahmen, von welchem Hr. Hertz in der angeführten Abhandlung ausgeht, wurde der Nebenkreis aus dem Telephon  $T$  und einem dicken blanken Kupferdraht  $abcd$ , der zu einem in der Mitte der Seite  $ab$  offenen Rechteck gebogen war und auf isolirenden Stützen ruhte, gebildet. Die Seiten des Rechteckes waren 80 und 125 cm lang, wie bei Hertz; die Zuleitung vom Hauptkreise im Punkte  $e$  halbirte den Draht. Das Telephon tritt bei unseren Versuchen an die Stelle des Funkenmikrometers.

Ich hoffte, an diesem Nebenkreise constatiren zu können, erstens dass die von  $e$  ausgehenden Wellen bei Gleichheit der Zweige  $eca1$  und  $edb2$  sich im Telephondraht aufheben würden, zweitens dass ein mit einem Zweige verbundener Conductor von genügend grosser Capacität Ungleichheit der Wellen und damit einen Ton im Telephon hervorbringe, drittens dass die Einfügung einer Drahtrolle durch die Induction zwischen ihren Windungen das Gleichgewicht der Wellen störe. Zunächst aber zeigte sich, dass das Telephon bei Gleichheit der Zweige nicht immer vollkommen schwieg, und dass auch durch Verschiebung der Klemme  $e$ , durch welche die Wellen eintreten, der Ton nicht zum Verschwinden zu bringen war. Zweitens brachte ein grösserer Conductor, mit welchem Punkte des Nebenkreises er auch verbunden wurde, stets dieselbe unerwartete Wirkung hervor, indem er das Telephon zum Schweigen brachte, gerade so als wenn er die electrische Bewegung dem Nebenkreise entzöge. Der durch das Telephon geschlossene Drahtkreis von geringer Länge verhält sich also ganz anders, wie der Hertz'sche, der eine Funkenstrecke enthält. Die Einfügung eines Drahtes von grösserer Länge zwischen zwei Punkte der durchschnittenen Seite  $ac$  des Rechteckes, hatte auch nicht den erwarteten Erfolg; eine Aenderung des schwachen Telephongeräusches war nicht zu bemerken. Anders aber, wenn eine Spirale mit nicht zu kleiner Selbstinduction in die Strecke  $ac$  eingeschaltet wurde; das Telephon giebt dann einen Ton, dessen Stärke von der Grösse der Selbstinduction abhängt.

Auch eine scheinbare Vergrösserung der Selbstinduction in einem Zweige bewirkt eine Veränderung der Wellen. Ich

schaltete in die Seite *ac* des Rechtecks eine etwa 20 cm lange Inductionsrolle mit dickem Draht ein, welche im physikalischen Institut der Universität bei Vorlesungsversuchen benutzt wird, um zu zeigen, dass durch Hineinstossen eines Eisendrahtbündels in den Hohlraum der Rolle ein Inductionsstrom hervorgebracht wird. Der Ton war bei der schwachen Selbstinduction der Rolle immer noch schwach, wenn das Eisendrahtbündel nicht in der Rolle steckte; er wuchs aber zu erheblicher Intensität, wenn dasselbe langsam hineingeschoben wurde.

Flüssigkeitswiderstände, welche in einem der Zweige des secundären Kreises eingeschaltet werden, geben ebenfalls zu einer Veränderung der Wellen und somit zu einer Tonverstärkung Anlass.

Nach diesen Versuchen durchschnitt ich auch die Seite *bd* der Nebenleitung und schaltete in *ab* wie in *bd* einen Kohlrausch'schen Condensator ein. Die beiden Condensatoren hatten nicht gleich grosse Platten; deshalb durfte bei gleichem Plattenabstand nicht die in der Richtung *eca1* durch das Telephon gehende Welle der entgegengesetzt fließenden in *edb2* gleich sein. Der Erwartung entsprechend gab denn auch das Telephon einen ziemlich kräftigen Ton, und dieser konnte zum Verschwinden gebracht werden, wenn ich die Condensatoren auf gleiche Capacität einstellte.<sup>1)</sup> Nachdem diese Einstellung gemacht war, untersuchte ich den Einfluss angehängter Conductoren auf die Wellen.

Zunächst zeigte sich, dass auch hier die auf den Conductor übergehende Wellenbewegung eine Abschwächung der in *abcd* circulirenden zur Folge hatte, wenn derselbe an irgend einen Punkt zwischen der Zuleitungsstelle und einem Condensator angelegt wurde. Denn wenn die Abgleichung nicht vollkommen und der Ton nicht ganz ausgelöscht war, so konnte er durch einen genügend grossen Conductor zum Verschwinden gebracht werden. Anders aber verhielt es sich, wenn der Conductor zwischen einem Condensator und

1) Es ist klar, dass diese Erscheinung eine Methode zur Bestimmung von Dielectricitätsconstanten an die Hand gibt, welche der von Hrn. A. Winkelmann in diesen Annalen 38. p. 161. 1889 angegebenen verwandt ist. Ich bin mit der Ausbildung dieser Methode beschäftigt.

dem Telephon angehängt wurde. Ich bediente mich eines auf Glasfuss ruhenden cylindrischen Conductors von einer Electrisirmaschine; man denke sich diesen durch einen Draht mit dem Punkte *a* verbunden. Dann wird nur ein Theil der durch den in *ac* eingeschalteten Condensator gehenden electrischen Bewegung durch das Telephon fliessen, ein Theil aber auf den Conductor übergehen, dessen Wirkung also dieselbe ist, als wenn der Plattenabstand des Condensators in *ac* vergrössert worden wäre. Um das Telephon wieder zum Schweigen zu bringen, muss man also die Platten dieses Condensators einander nähern oder diejenigen des anderen Condensators entsprechend voneinander entfernen. Die Einstellungen lassen sich dabei mit grosser Genauigkeit machen.

Gegen Veränderung der Selbstinduction in den einzelnen Zweigen erwies sich die Strombahn mit eingeschalteten Condensatoren unempfindlich. Ich habe Inductionsrollen der verschiedensten Grösse, mit und ohne Eisenkern, auf der Seite des Telephons und auf der Seite der Stromzuführung eingeschaltet, ohne eine merkliche Wirkung zu erhalten.

Wenn man nun die bisher gesammelten Erfahrungen zusammenhält, erscheint der Gedanke unabweisbar, dass sich eine Strombahn werde herstellen lassen, welche sowohl gegen Aenderungen der Selbstinduction ihrer Zweige empfindlich ist, wie unsere erste Anordnung ohne Condensatoren, als auch gegen Aenderungen der Capacität, wie die andere. Es schien mir nothwendig, zu diesem Zwecke sehr lange Drähte anzuwenden, und da ich solche nicht geradlinig ausspannen konnte, griff ich zu bifilar gewickelten Rollen.

Man denke sich die Endklemmen eines (inductionsfreien) Präcisionsrheostaten durch ein Telephon mit einander verbunden, einen Verzweigungsstöpsel eingesetzt und in diesen den Draht *se* (Fig. 3.) eingeklemmt, so hat man wieder eine Anordnung, welche dem Schema der Figur entspricht. Sind alle Widerstandsstöpsel eingesetzt, so zeigt das Schweigen des Telephons an, dass die von *e* ausgehenden Wellen sich im Telephondraht aufheben. Berührt man die Metalltheile am Rheostaten irgendwo mit der Hand, so tritt ein ziemlich intensives Tönen ein, womit sofort entschieden ist, dass die Anordnung gegen Zuschaltung von Conductoren empfindlich

ist. Der von mir benutzte Rheostat enthielt Neusilberwiderstände von 0,1 bis 500, Summe 1000 S.-E.

Da sämmtliche Rollen im höchsten Grade „inductions-frei“ waren, überraschte es mich bei den ersten Versuchen, dass das Telephon noch vernehmlich tönte, wenn ich die Verzweigungsklemme zwischen den beiden Zehnern oder Hundertern anbrachte und deren Stöpsel fortnahm. Bald aber erkannte ich als Ursache dieser Erscheinung, dass die Metallklötze mit den daran hängenden Widerstandsrollen auf der Seite der kleineren Widerstände eine grössere Capacität besitzen, als auf der anderen Seite der Verzweigungsstelle. Eine auf Glasfuss isolirte Messingkugel von etwa 5 cm Radius compensirte den Unterschied einigermaassen, wenn die Zehner die Zweige bildeten.

Bei den Hertz'schen Versuchen erwies sich die Fortleitung der Wellen durch die Zweige des Nebenkreises als unabhängig von deren Widerstand. Bei unserer Anordnung hat im Gegentheil der Widerstand den wesentlichsten Einfluss. Vergrößerung der Capacität in einem Zweige wirkt ebenso wie eine Vergrößerung seines Widerstandes und lässt sich durch Verminderung des Widerstandes in diesem oder durch Vermehrung des Widerstandes im anderen Zweige compensiren, zum Theil wenigstens.

Wie ich vorhin bemerkte, schweigt das Telephon nicht, wenn die Hunderter die Zweige bilden. Es wurde aber der Ton auf ein Minimum reducirt, wenn der Widerstand auf der einen Seite des Verzweigungsstöpsels 100, auf der anderen 90 betrug. Die Differenz von 10 S.-E. entspricht also etwa dem Unterschied der Capacitäten der Zweige. Es sei übrigens besonders darauf hingewiesen, dass der Ton nie vollkommen ausgelöscht werden konnte, weshalb einige Unsicherheit in der Beurtheilung der Compensation bestehen blieb. Wenn ich nach Einstellung auf das Tonminimum auf der Seite der kleineren Widerstände den schon mehrfach erwähnten grossen cylindrischen Conductor anhängte und dadurch die Capacität dieses Zweiges vergrösserte, musste der Widerstand desselben um weitere 20 S.-E. verkleinert werden, sodass also auf der einen Seite die Widerstände  $50 + 20$ , oder  $50 + 10 + 10 = 70$ , auf der anderen Seite der Hunderter gezogen waren. Ich



machte natürlich auch die Gegenprobe und hängte den Conductor auf der Seite des Hunderterers an; es mussten dann auf der anderen Seite 40 S.-E. zugeschaltet werden, und es fand sich thatsächlich das Tonminimum bei 100:110.

Gegen Aenderungen der Selbstinduction in den Zweigen war die langdrätige Strombahn kaum in höherem Grade empfindlich, als das früher benutzte Drahtrechteck. Ich bemerke deshalb nur noch, dass die Tonintensität auch nicht annähernd auf ein Minimum reducirt werden konnte, wenn durch Einschaltung einer Drahtrolle das electrische Gleichgewicht der Zweige gestört war; weder durch Veränderung des Widerstandes noch mit Hülfe von angehängten Conductoren konnte das Gleichgewicht wiederhergestellt werden.

Es wird nicht unwichtig erscheinen, einen strengen Beweis dafür erbracht zu sehen, dass der Widerstand der Wege unabhängig von Capacität und Selbstinduction, die Fortpflanzung der electrischen Bewegung beeinflusst. Ist unsere Deutung richtig, so muss z. B. ein polarisationsfreier electrolytischer Widerstand in dem einen Zweige einem gleich grossen Rheostatenwiderstande wenigstens annähernd das Gleichgewicht halten. Das ist in der That der Fall.

Bei meinen Versuchen benutzte ich, um die Polarisation auszuschliessen, Wechselströme, indem ich den Unterbrechungsapparat mit der primären Wickelung eines kleinen du Bois'schen Inductionsapparates verband und das eine Ende der secundären Wickelung zur Erde ableitete, während das andere Ende desselben zu der zu untersuchenden Strombahn geführt wurde.

Diese bestand aus dem cylindrischen Flüssigkeitsgefäss mit platinirten Platinelectroden von 35 mm Durchmesser, dem Rheostaten, dem Telephon und einem kurzen Verbindungsdraht. Als Beispiel einer Beobachtung führe ich die folgende an: Bei 5 mm Abstand der Electroden wurde der Widerstand einer stark verdünnten Platinchloridlösung nach der Kohlrausch'schen Methode gemessen und zu 306,4 S.-E. bestimmt. Unmittelbar darauf wurde das Flüssigkeitsgefäss mit dem Rheostaten verbunden, an den Verbindungsdraht die Stromzuführung gelegt und der Kreis durch das Telephon geschlossen. Der Ton liess sich nicht vollständig aus-



löschen, erreichte aber ein Minimum, welches seine Intensität nicht merklich änderte, wenn der Rheostatenwiderstand zwischen 290 und 320 S.-E. variirt wurde.

Fassen wir nunmehr die Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen zusammen. Die Amplitude der electricischen Welle, welche in den Nebenkreis eintritt, ist von seiner Capacität unabhängig, so lange diese nicht sehr gross ist, da die Potentialänderungen an dem Punkte  $s$ , mit welchem er verbunden ist, wesentlich bestimmt werden durch die Potentialänderungen an dem Punkte  $n$  auf der anderen Seite der Unterbrechungsstelle im Hauptkreise, den wir zu einem Conductor von unendlich grosser Capacität, nämlich zur Erde, abgeleitet haben. Verbinden wir einen isolirt aufgestellten Conductor mit dem Punkte  $e$ , in welchem die electricische Bewegung auf den Nebenkreis übertragen wird, so vertheilt sich die Bewegung auf diesen und den Conductor im Verhältniss der Capacitäten. Ist also der Conductor gross genug, so kann die Hinzufügung desselben die auf den Kreis übergehende Bewegung soweit schwächen, dass sie unmerklich wird. Wenn er in der Nähe von  $e$  angehängt wird, entzieht er den Zweigen eines durch  $e$  symmetrisch getheilten Kreises nahezu gleich viel Electricität und kann immer noch die Bewegung im Kreise bis zur Unmerklichkeit abschwächen. Bei unserem durch das Telephon geschlossenen Drahtrechteck waren die Zweige, in welche wir die Strombahn durch den Conductor theilen konnten, überhaupt nicht in genügender Weise electricisch verschieden zu machen. Bei Einschaltung der Condensatoren blieben die beiden Hälften der Strombahn, nachdem wir sie electricisch gleich gemacht hatten, so lange gleich, als wir den Conductor zwischen dem Punkte  $e$  und den Condensatoren verschoben. Das electricische Gleichgewicht wurde aber gestört, wenn der Conductor zwischen einem Condensator und dem Telephon angehängt wurde.

Die Störung des Gleichgewichts durch Veränderung der Selbstinduction in einer Hälfte der Strombahn muss als eine Phasenverschiebung der Wellen gedeutet werden, da nur diese Annahme die Beobachtung erklärt, dass das Gleichgewicht nie durch Anhängen von Conductoren oder durch Widerstandsänderungen wiederhergestellt werden konnte.

Vergrößerung des Widerstandes in einem Zweige verringert die Intensität der Bewegung, welche von diesem Zweige her in das Telephon eintritt, geradeso, wie das Anhängen eines Conductors an einen Zweig die aus demselben auf das Telephon übergehende Welle schwächt. Dass wir dennoch nicht vollkommen eine Aenderung der Capacität durch eine Aenderung des Widerstandes compensiren konnten, scheint auf eine mehrfache Reflexion der Wellen von dem Conductor hinzudeuten.

Zu den Ergebnissen der Hertz'schen Untersuchungen bildet unsere Beobachtung, dass das Potentialgefälle auf dem Drahtkreise vom Widerstande abhängt, einen auffallenden Gegensatz. Ein solcher Gegensatz spricht sich aber auch schon in der Erscheinung aus, dass bei unseren Versuchen nicht, wie bei den Hertz'schen, eine Aenderung der Capacität durch Aenderung der Selbstinduction aufgewogen werden kann. Hr. Hertz fasste von vornherein und mit gutem Grunde die Schwingungen des Nebenkreises, welche er untersuchte, als Eigenschwingungen dieses Kreises auf. Er stellt sich vor, „dass die in  $e$  anlangende plötzliche Aenderung die Eigenschwingungen des Nebenkreises anrege, etwa wie der Schlag eines Hammers die Eigenschwingungen eines elastischen Stabes entstehen lässt.“<sup>1)</sup> Diese Eigenschwingungen aber werden wesentlich durch die Selbstinduction und die Capacität der Zweige bestimmt und sind vom Widerstand in hohem Grade unabhängig. Von der Selbstinduction hängt ausser der Schwingungsdauer der Eigenschwingungen noch die Dämpfung derselben ab. Sehen wir von der Dämpfung ab, so lässt sich eine Vergrößerung der Schwingungszahl zufolge einer Vergrößerung der Selbstinduction aufheben, indem man die Capacität des Leiters vermindert.

Bei unseren Versuchen finden wir einen wesentlich anderen Einfluss von Capacität und Selbstinduction, und der Widerstand der Zweige bestimmt den Verlauf der Schwingungen in auffallender Weise. Es deutet Alles darauf hin, dass wir die Schwingungen als erzwungene auffassen müssen. Wir werden uns also vorzustellen haben, dass die in  $e$  an-

1) H. Hertz, l. c. p. 427.

lang  
trett  
die  
eigen  
wir

einen  
ein  
hinte  
Well  
Fad  
Con  
Fad  
und  
trisc  
liche  
Well  
einen  
einen

sind  
Peri  
gung  
statt  
induc  
Drah  
offen  
was  
Oeff  
halte  
habe  
ducti  
Fede  
wurd  
Schw

eine  
Nebe

langende oscillatorische Bewegung in den Nebenkreis eintrete, ohne ihre Schwingungsdauer zu verändern, etwa wie die Bewegung einer Stimmgabel Schwingungen von der ihr eigenen Periode in einem weichen Faden hervorbringt, den wir an der Endfläche einer Zinke befestigt haben.

Verfolgen wir diese Analogie. Knüpft man an irgend einem Punkte des Fadens einen anderen Faden an, so wird ein Theil der Bewegungsenergie auf diesen übertragen, und hinter dem Befestigungspunkte wird die Amplitude der Wellen kleiner sein als vorhin. Wie dieser angeknüpfte Faden wirkt bei der electrischen Strombahn ein angehängter Conductor. Schalten wir an das Ende des Fadens einen Faden von anderem Material, so wird in diesem die Länge und Form der Wellen geändert. Ebenso wirkt bei der electrischen Leitung die Zufügung einer Drahtrolle mit erheblicher Selbstinduction. Die Schwächung der electrischen Wellen durch den Widerstand des Weges endlich ist analog einer Dämpfung der Wellen im Faden unter dem Einfluss einer Reibung.

Die bei unseren Versuchen auftretenden Erscheinungen sind in weitestem Maasse qualitativ unabhängig von der Periode der erregenden Schwingung, solange wir Schwingungszeiten von derselben Grössenordnung haben. Ich habe statt des oben beschriebenen Hauptkreises mit kleiner Selbstinduction andere Strombahnen angewendet, die grössere Drahtrollen enthielten, und die sämtlichen Versuche mit offenen kleinen Inductionsspiralen wiederholt, da nach Allem, was wir darüber wissen, die Schwingungen, welche beim Oeffnen und Schliessen eines electromotorische Kräfte enthaltenden Drahtkreises entstehen, einen ähnlichen Verlauf haben werden, wie die electrischen Oscillationen solcher Inductionsrollen. Dabei habe ich die Schwingungszahl der Federn, welche in den Unterbrechungseinrichtungen benutzt wurden, in weiten Grenzen variirt, von 2 bis etwa 120 ganzen Schwingungen in der Secunde.

Inductionsrollen wurden in der Weise benutzt, dass das eine Ende derselben zur Erde abgeleitet, das andere mit dem Nebenkreise verbunden wurde. In die Ableitung zur Erde

wurde ein Condensator eingeschaltet, um die Intensität der Schwingungen schwächen zu können.

Bei all' diesen Abänderungen der Versuchsanordnung wurde der Charakter der Erscheinungen nicht geändert. Die Intensität der Schwingungen darf natürlich eine gewisse Grenze nicht übersteigen, wenn der Ton des Telephons bei electrischer Gleichheit der Zweige des Nebenkreises verschwinden oder auf ein charakteristisches Minimum gebracht werden soll. Andererseits scheint die Intensität der Bewegung, welche wir aus unserem zuerst beschriebenen Hauptkreise erhalten konnten, die untere Grenze zu bilden, unterhalb welcher die Versuche nicht mehr mit genügendem Erfolge angestellt werden können.

### § 3. Inductionswirkungen ungeschlossener Strombahnen.

Der periodische Strom, welcher beim Schliessen und Unterbrechen des Hauptstromkreises in einem Draht auftritt, der nur mit einem Ende an diesen angehängt wird, ist stark genug, um in benachbarten Strombahnen Inductionswirkungen hervorzubringen, wenn die Umstände günstig sind.

Zu den Versuchen über die Induction ungeschlossener Strombahnen, welchen ich mich jetzt zuwende, benutzte ich vorzugsweise eine Inductionsrolle mit bifilarer Wickelung, welche zu Widerstandsmessungen construiert wurde.<sup>1)</sup> Dieser „Differential-Inductor“ besteht aus einem 0,7 mm dicken primären Kupferdraht, der auf einen massiven Eisenkern von 10 mm Dicke in vier Lagen von durchschnittlich 105 Windungen gewickelt ist, und zwei miteinander darüber gewickelten gleichen dünnen Kupferdrähten von 0,15 mm Durchmesser, welche insgesamt 26 Lagen und etwa 10380 Umwindungen bilden. Die secundäre Wickelung ist aus doppelt mit Seide besponnenem, vorzüglich isolirtem Draht aus der Fabrik von J. Obermayer in Nürnberg hergestellt. Der Widerstand der beiden Drahthälften ist 229,45 resp. 229,50 S.-E., während die primäre Wickelung einen Widerstand von 1,73 S.-E. hat.

1) A. Elsas, Wied. Ann. 35. p. 828. 1889.

In der Figur 4 bedeuten  $a$  und  $e$  Anfang und Ende des primären Drahtes dieses Differentialapparates;  $a_1e_1$  und  $a_2e_2$  bezeichnen entsprechend Anfang und Ende des ersten resp. des zweiten Drahtes der bifilaren Wickelung. Zunächst sei die primäre Spirale durch den Draht  $es$  an den Hauptstromkreis angehängt und die Inductionsspirale  $a_1e_1$  durch das Telephon  $T$  geschlossen. Wir haben damit die günstigste Bedingung für das Merklichwerden der Wirkung hergestellt und beobachten dementsprechend einen Ton von erheblicher Intensität.

Die Inductionswirkung lässt sich aber auch dann noch constatiren, wenn man das eine Ende des Telephondrahtes von der Spirale trennt, also etwa die Verbindung bei  $e_1$  aufhebt, sodass die offene Strombahn  $ae$  auf die ebenfalls offene Strombahn  $a_1e_1$  wirkt.

Der Ton ist dabei freilich nur schwach; er kann verstärkt werden, indem man das freie Ende des Telephondrahtes mit der Hand fasst und es dadurch zur Erde ableitet. Ebenso erhielt ich eine Verstärkung des Tones durch Steigerung des Stromes im primären Draht, wenn ich den Napf  $n$  des Unterbrechers (und damit den einen Pol des Elements  $E$ ) mit dem grossen cylindrischen Conductor einer Electrisirmaschine verband, und einen ziemlich starken Ton, wenn  $n$  durch metallische Verbindung mit einer Gasleitung an Erde gelegt wurde.

Es wurde natürlich bei allen Versuchen dafür gesorgt, dass von dem Hauptstromkreise keine directe Induction weder auf die Drahtwindungen  $a_1e_1$ , noch auf das Telephon stattfinden konnte; auch wurde durch möglichst lange Zuleitungsdrähte zum Telephon eine Induction der Spirale  $ae$  auf dieses unmerklich gemacht.

Mit Hülfe des zweiten Inductionsdrahtes,  $a_2e_2$ , lässt sich zeigen, dass die Enden der ungeschlossenen inducirten Strombahn sich jederzeit auf entgegengesetzt gleichem Potential befinden.

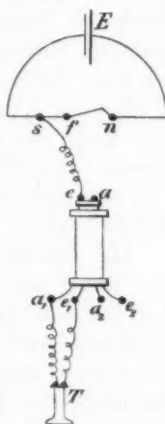


Fig. 4.

Man schalte das Telephon zwischen  $a_1$  und  $a_2$  oder zwischen  $e_1$  und  $e_2$  ein. Dann sind die Enden des Telephons an zwei Punkte von gleichem Potential angelegt; es gehen durch das Telephon zwei gleiche Stromwellen in entgegengesetzter Richtung, und zufolge ihrer Interferenz erlischt der Ton. Verbindet man hingegen das Telephon mit  $a_1$  und  $e_2$  oder mit  $a_2$  und  $e_1$ , also mit dem Anfang des einen und dem Ende des anderen Drahtes, so ist das Telephon an Punkte von entgegengesetzt gleichem Potential angelegt; es wird von einem kräftigen Strom durchflossen und tönt dementsprechend.

Die bifilare Wickelung des Inductionsapparats ermöglicht ferner den Nachweis, dass der electriche Strom, welcher aus dem Hauptstromkreis auf einen angehängten Draht übertragen wird, Polarität zeigt. Der Strom, welcher erhalten wird, wenn der secundäre Leiter zwischen der Unterbrechungsstelle und dem positiven Pol des Elements angeschlossen wird, ist demjenigen electriche entgegengesetzt, der auftritt, wenn der Ableitungspunkt auf der Seite des negativen Pols liegt.

Um diesen Nachweis zu führen, legen wir die beiden gleichen Spiralen  $a_1 e_1$  und  $a_2 e_2$  an die Pole des Elements  $E$  an; sie dürfen dann keine Induction nach aussen ausüben.

Figur 5 zeigt die Versuchsanordnung; die Klemmen  $a_1$  und  $a_2$  sind mit den Punkten  $n$  und  $s$  des Hauptstromkreises, die Enden  $a$  und  $e$  der unteren Wickelung durch das Telephon miteinander verbunden. Das Telephon schweigt vollkommen, während es deutlich tönt, wenn man eine der Klemmen  $a_1$  oder  $a_2$  öffnet.

Fliessen die beiden Stromwellen also von zwei Punkten entgegengesetzten Potentials in gleicher Richtung durch die angehängten offenen Spiralen, so heben ihre Inductionswirkungen nach aussen sich auf. Lässt man sie aber in den beiden gleichen Spiralen in entgegengesetzter Richtung

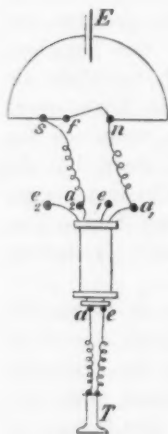


Fig. 5.

fließen, indem man die Klemmen  $a_1$  und  $e_2$  (oder  $a_2$  und  $e_1$ ) mit  $n$  und  $s$  verbindet, so summiren sich ihre Inductionswirkungen und sie verhalten sich wie electrisch gleiche Ströme, die einander parallel laufen. Dementsprechend gibt das Telephon einen intensiven Ton, der bei meiner Versuchseinrichtung so stark ist, dass man ihn auf einige Entfernung hören kann, wenn man das Telephon auf den Tisch legt.

Ich glaube die Darstellung abschliessen zu dürfen, ohne die Versuche und ihre Ergebnisse ausführlicher, als es geschehen ist, zu commentiren. Dagegen erlaube ich mir nochmals darauf aufmerksam zu machen, dass ich mich nicht auf die Benutzung der oben beschriebenen Apparate beschränkt, sondern sowohl Unterbrechungsapparate mit grösserer Schwingungszahl (bis zu etwa 120 ganzen Schwingungen in der Secunde), als auch Spiralen von den verschiedensten Dimensionen angewendet habe. Den langsam schwingenden Unterbrechungsvorrichtungen gebe ich stets den Vorzug, weil bei schwachen Telephontönen in mittleren Höhenlagen der Beobachter ein sehr scharfes Gehör haben muss, besonders wenn der Ton eine matte Klangfarbe besitzt.

Marburg, im August 1890.



## XII. *Eine Studie über electrische Resonanzerscheinungen; von Ernst Lecher.*

(Aus den Sitzungsber. d. kais. Acad. d. Wiss. in Wien. Mathem.-naturw. Cl.; Bd. 99. Abth. IIa. vom 24. April 1890; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Die folgende Abhandlung enthält die Beschreibung und Untersuchung einer neuen Methode, electrische Wellen in Drähten mit Hülfe der von Hertz studirten Resonanz zu beobachten und zu messen. Die Arbeit liegt ganz im Bereiche jenes ausgedehnten Gebietes, welches vor dem Auftreten von Hertz kaum zugänglich erschien. Stets habe ich die Beobachtungen von Hertz bestätigt gefunden; in einem wichtigen Punkte jedoch erhielt ich ein anderes Resultat: ich fand nämlich für die Geschwindigkeit der Electricität in Drähten, für welche Hertz 200,000 km/s angibt, fast genau den Werth der Lichtgeschwindigkeit, wie dies ja auch die Maxwell'sche und alle sonstigen Theorien fordern. Warum mein Resultat von dem Hertz'schen differirt, kann ich nicht angeben. Eine mögliche Fehlerquelle bei Hertz, welche ich zuerst zur Erklärung dieser Abweichung heranziehen wollte, erwies sich bei näherem Studium als zu klein. Da aber meine Methode sehr einfach und übersichtlich und dabei ungemein leicht (ja sogar in Form eines Vorlesungsversuches) ausführbar ist, halte ich meinen Werth nicht nur theoretisch, sondern auch experimentell für den wahrscheinlicheren.

Der Versuch in seiner einfachsten Form.

$A$  und  $A'$  sind quadratische Blechplatten von 40 cm Kantenlänge; sie sind mittelst eines 100 cm langen Drahtstückes verbunden, das in der Mitte durchschnitten ist und daselbst in  $F$  zwei Messingkugeln von ca. 3 cm Durchmesser enthält (in Fig. 1 ist nur der Querschnitt der quadratischen Platten gezeichnet). Die beiden Messingkugeln haben einen Abstand von ca. 0,75 cm voneinander und stehen mittelst eines dünnen Drahtes in Verbindung mit den Polen eines



sehr kräftigen Inductoriums, dessen Rolle eine Länge von 35 cm und einen Durchmesser von 18 cm hatte; dasselbe wurde durch vier kräftige Accumulatoren, in einigen Fällen auch durch eine Dynamomaschine gespeist. Zur Stromunterbrechung diente ein

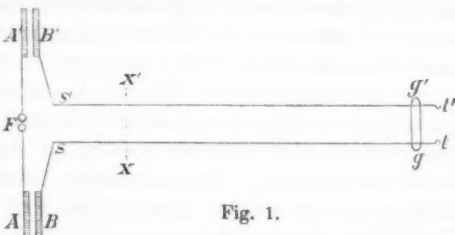


Fig. 1.

Foucault'scher Quecksilberinterruptor. Den Platten  $A$  und  $A'$  gegenüber stehen zwei gleichgrosse Platten  $B$  und  $B'$  in einer Entfernung von etwa 4 cm. Von diesen Platten  $B, B'$  führen zwei Drähte gegen  $s$  und  $s'$  und von da parallel bis  $t$  und  $t'$ . Der Abstand der parallelen Drähte voneinander ( $s$  bis  $s'$ ) sei 10–50 cm; die Länge  $st$  ( $s't'$ ) hingegen muss mindestens 400 cm betragen. Der Durchmesser dieser parallelen Drähte betrug hier und bei allen Versuchen dieser Publication 1 mm. Für diesen ersten Versuch nehmen wir an, die Länge sei etwa 600 cm (in der Figur zu kurz gezeichnet), die Entfernung der parallelen Drähte voneinander 30 cm. An den Enden der parallelen Drähte ( $t$  und  $t'$ ) ist je eine Schnur befestigt, welche in der Verlängerung der Drähte noch etwa 100 cm weiter führt und ein leichtes und bequemes Spannen derselben ermöglicht.

Dieser Theil meiner Anordnung ist jener ähnlich, welche in der schönen Arbeit von Hertz<sup>1)</sup> angegeben ist und welche auch bei den Versuchen von Sarasin und De la Rive<sup>2)</sup> in Verwendung kam.

Ueber die Drahtenden  $t$  und  $t'$  lege ich nun eine ausgepumpte Glasröhre ohne Electroden  $gg'$ , am besten mit Stickstoff und einer Spur Terpentin dampf gefüllt; diese Glasröhre beginnt infolge der electrischen Schwingungen in den Drähten zu leuchten.

1) Hertz, Wied. Ann. 34. p. 551. 1888.

2) Sarasin u. De la Rive, Arch. des sciences phys. et natur. Genève. 23. p. 113. 1890.

Legt man jetzt, während die Röhre hell leuchtet, einen Drahtbügel über die parallelen Drähte, so wird er dieselben metallisch miteinander verbinden (die Richtung des Drahtbügels ist senkrecht zur Richtung der Drähte und durch die punktirte Linie  $xx'$  in Fig. 1 angedeutet); dann verschwindet momentan das Licht der Röhre. Verschiebt man nun den Querbügel  $xx'$  längs der Drähte, so kommt man an gewisse, merkwürdig scharf definirte Stellen, wo die Röhre plötzlich wieder aufleuchtet.<sup>1)</sup> Die Aufsuchung dieser Stellen und der die Lage dieser Stellen bedingenden Umstände bildet den Hauptinhalt dieser Arbeit.

Bei obiger Länge der Drähte von etwa 600 cm und einer gegenseitigen Entfernung von ca. 30 cm liegt die Stelle, an welcher beim Gleiten des Verbindungsbügels längs der parallelen Drähte die Röhre am Ende plötzlich aufleuchtet, ungefähr 100 cm von  $s$  und  $s'$  entfernt, also ungefähr in jener Gegend, welche in Fig. 1 mit  $x$  und  $x'$  bezeichnet ist,

Warum leuchtet die Röhre gerade nur bei Ueberbrückung dieser Stelle?

Die erste Idee bei Beantwortung dieser Frage scheint die, dass man in den Punkten  $x$  und  $x'$  Schwingungsbäuche der electricischen Schwingungen habe. Die Schwingung in dem Drahtstücke  $Bst$  stellt sich jedenfalls so her, dass am Ende  $t$  abwechselnd grosse Potentialschwankungen vor sich gehen; es würde dies in einer akustischen Analogie dem geschlossenen Ende einer Pfeife entsprechen. Die Electricität — Luft — drängt gegen dieses Ende hin und von demselben wieder weg, sodass wir an dieser Stelle das haben, was man bei einer akustischen Bewegung den Knotenpunkt nennt. Da wir auch in der Platte  $B$  solche abwechselnde Verdichtungen und Verdünnungen haben, so wäre wohl die Idee am nächsten liegend, dass, während die electricische Strömung zwischen  $B$  und  $t$  hin und her schwingt, in der Mitte sich

1) Statt der Glasröhre liesse sich auch in ganz analoger Weise ein Funken verwenden, welchen man zwischen  $t$  und  $t'$  durch Einschaltung eines Funkenmikrometers erhält; die Messungen scheinen aber genauer, wenn ein Ausgleich der Potentiale durch den leitenden Funken vermieden wird. Eine in einigen Punkten ähnliche Anordnung hat J. J. Thomson angegeben. Proc. of Roy. Soc. of Lond. 46, p. 11. 1889.

irgendwo eine Stelle befinden muss, wo das Potential während der Strömung stets Null ist; es entspricht dies dem Schwingungsbauch einer Pfeife, wo die Luft ohne jede Verdichtung und Verdünnung hin und her pendelt. In dem zweiten Drahte  $B's't'$  ist das Zeichen des Potentials, ebenso wie das der Bewegung, stets das entgegengesetzte. Wenn ich daher die (electrische) Mitte der beiden Drähte miteinander verbinde, so würde nach dieser Auffassung im Querbügel keine Bewegung stattfinden und derselbe daher gerade an dieser Stelle die electrische Erscheinung nicht stören, sodass am Ende, in der Nähe der Röhre, heftige Potentialschwingungen stattfinden, welche die Röhre zum Leuchten bringen.

Diese — wiewohl die zunächst liegende — Erklärung gibt aber das Wesen des Versuches nicht vollständig. Wir haben es vielmehr mit einer Resonanzerscheinung zu thun. Wenn ich den Querbügel über  $xx'$  lege, so stellt sich zunächst eine Hauptschwingung her, welche, von  $B$  ausgehend, über  $ss'x's'$  nach  $B'$  geht. Schon das Ohr erkennt am Knattern des Funkens die Aenderung der Hauptschwingung. Diese erste Schwingung erzeugt durch Induction eine zweite Schwingung, welche in  $xx'$  erregt wird und sich von  $t'$  über  $x'x$  nach  $t$  fortpflanzt. Dass diese Auffassung die richtige ist, wird aus vielen Beispielen der späteren Messungen hervorgehen, doch will ich gleich hier einige diesbezügliche Versuche angeben.

Der Verbindungsdraht  $xx'$  muss eine bestimmte Länge haben; sagen wir, den obigen Dimensionen entsprechend, 42 cm. (Fig. 2 gibt den Querbügel mit seinem Holzgriffe in  $\frac{1}{10}$  seiner natürlichen Grösse wieder.) Nimmt man als Querbügel einen langen Draht, so rückt  $xx'$  je nach Umständen von oder gegen  $ss'$ . Die Hauptschwingung habe zuerst die Drahtlänge  $R$  zur Verfügung, plus der Brücke, die wir ihrer Kürze wegen vernachlässigen wollen; die resonirenden Wellenlängen hätten eine kleinere Länge  $r$ . Hat nun die Brücke eine grössere Länge  $l$ , so wird das frühere Verhältniss  $R:r$  in  $(R+l):(r+l)$  verückt, daher die Verschiebung von  $xx'$ .



Fig. 2.

Ueberdies aber ist die ganze Erscheinung bei Ueberbrückung der parallelen Drähte mittelst eines langen Verbindungsstückes viel weniger ausgeprägt als früher. Eine luftleere Röhre hat nämlich das Unangenehme, dass sie den kleinsten electrischen Kräften gegenüber reagirt, und da jetzt die Strecke  $xx'$ , wo die Induction stattfindet, viel grösser ist als früher, ist auch die Resonanz eine viel stärkere, sodass auch bei einer minder guten Uebereinstimmung der beiden Schwingungen noch immer hinlänglich Energie zur Erregung der Lichterscheinung da ist. Die Röhre bleibt immer hell. Macht man umgekehrt den Drahtbügel sehr klein, bringt man die beiden Drähte etwa gar durch Zusammenbiegen an der entsprechenden Stelle  $xx'$  zur thatsächlichen Berührung, so leuchtet die Röhre gar nicht mehr. Die Strecke  $xx'$ , durch deren Induction die Energie für den ungeschlossenen Kreis  $txx't'$  geliefert wird, ist jetzt zu klein, und auch hierdurch wird die Erscheinung, und zwar im entgegengesetzten Sinne wie früher, wo der Querbügel zu lang war, gestört. Die Röhre bleibt immer dunkel.

Ein weiterer Beweis dafür, dass wir es hier mit einer Resonanzbewegung zu thun haben, dürfte folgender sein:

Ich mache den Querbügel so, dass er aus zwei voneinander isolirten parallelen Drähten besteht, bringe ihn genau an die Stelle  $xx'$ , wo die Röhre hell aufleuchtet, löthe

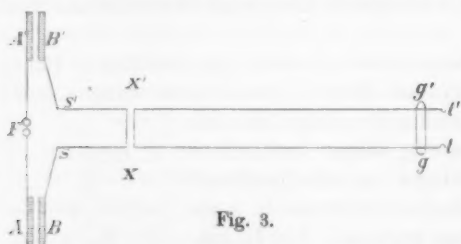


Fig. 3.

ihn an dieser Stelle fest und spalte jetzt durch Durchschneiden der Hauptdrähte den Bügel  $xx'$  der ganzen Länge nach entzwei.

Nun haben wir

den ersten Stromkreis  $Bsxx's'B'$  metallisch geschlossen und daneben, von ersterem vollständig isolirt, den secundären Leiter  $txx't'$ . Nach dieser Längsspaltung von  $xx'$  leuchtet die Röhre ganz so wie früher (Fig. 3).

Es seien nun die Drähte genau so wie früher gespannt, ein einfacher Drahtbügel von passender Länge quer über-

gelegt und so lange hin- und hergeschoben, bis die Röhre am Ende hell aufleuchtet. Wollen wir nun der Gründlichkeit wegen den Beweis dafür erbringen, dass die Röhre auch für die kleinsten Potentialschwingungen anspricht, so können wir die Röhre fast bis zu  $xx'$  verschieben, ohne dass ihr Licht sich irgendwie verändert.

Der Bügel sei in seiner richtigen Lage  $xx'$ , die Röhre liege irgendwo in der Mitte zwischen  $xx'$  und  $tt'$ , und ich schneide jetzt von den Drahtenden je etwa 100 cm weg. Dadurch wird der secundäre Kreis verkleinert, die Resonanz hört momentan auf: die Röhre ist dunkel. Schiebe ich jetzt aber den Bügel  $xx'$  gegen  $ss'$ , so verkleinere ich zu gleicher Zeit die primäre Schwingung und vergrößere die secundäre, und wenn ich  $xx'$  etwa 50 cm zurückgeschoben, findet wieder Resonanz statt: die Röhre leuchtet von Neuem auf. Dieser Versuch und der sofort zu beschreibende sind besonders für Vorlesungszwecke sehr geeignet.

Es sei nun wieder der Bügel an der richtigen Stelle und die Röhre leuchte. Wenn ich jetzt über die beiden Drahtenden  $tt'$  je ein Stanniolblatt lege, so wird durch Einführung dieser Capacität am Ende die Schwingungsdauer eine langsamere, die Röhre hört momentan zu leuchten auf, und ich muss mit dem Bügel  $xx'$  gegen  $tt'$  rücken, um sie wieder hell leuchten zu machen. Dagegen kann man den Bügel, den Schwingungsbauch, berühren oder eine Capacität an denselben hängen, ohne die Erscheinung zu stören; wenn ich aber an einer anderen Stelle die Leitung berühre, erlischt das Licht sofort.

Man sieht aus diesem einfachen Versuche schon, dass diese Methode geeignet ist, Capacitäten (und Dielectricitätsconstanten) bei so raschen Schwingungen zu vergleichen, und dass man auch die Aequivalenz der Selbstpotentiale und der Capacitäten in der bekannten Formel für die Schwingungsdauer electrischer Oscillationen prüfen kann.

Ein Nachweis dafür, dass man es hier wirklich mit electrischen Oscillationen zu thun hat, kann in derselben Weise erbracht werden, wie dies Hertz gethan. Zieht man die Kugeln des Hauptfunkens soweit auseinander, dass die Oscillationen in dem Hauptfunken aufhören — man kann

die Kugeln auch soweit voneinander ziehen, dass gar kein Funke mehr überspringt — so bleibt die Röhre immer dunkel, wiewohl jetzt an den Drahtenden die volle Spannung des Ruhmkorff ungeschmälert zur Geltung kommt.

#### Beschreibung einiger wichtiger Nebenumstände.

Um meine Methode vollständig zu beschreiben, möchte ich in diesem Abschnitte einige Nebenumstände besonders erwähnen, welche für das Gelingen der Versuche wichtig sind.

Statt der eingangs geschilderten Röhre kann man auch eine Geissler'sche Röhre über die Enden  $t$  und  $t'$  legen.<sup>1)</sup>

1) Die Verwendung Geissler'scher Röhren bei den Hertz'schen Versuchen hat zuerst Dragoumis (Nat. 39. p. 548. 1889) angegeben. Ich habe gleichfalls die meisten der Hertz'schen Versuche in ähnlicher Weise, wie es Dragoumis beschreibt, mit Hülfe von Geissler'schen Röhren in der Festversammlung der chemisch-physikalischen Gesellschaft am 12. December 1889 in Wien gezeigt, wobei ich mich jedoch, um durch Ableiten der Electricität nicht gestört zu sein, zum grössten Theile solcher Röhren bediente, welche keine Electroden besaßen. Dass solche Röhren durch electricische Induction ins Leuchten kommen können, ist ja eine längst bekannte Thatsache, als neu entdeckt erst jüngsthin von Hrn. James Moser (Wien. Ber. 99. p. 5. 1890). Dieses Leuchten entsteht, wie schon Worthington (Phil. Mag. (5) 19. p. 218. 1885) muthmaasst, wohl durch keinerlei Strom, es entspricht vielmehr dem Hin- und Herschwanke der Induction in der Röhre.

Nur in einem Falle haben mir bei Nachmachung der Hertz'schen Versuche die Geissler'schen Röhren den Dienst versagt. Ich wollte bei dem bekannten Versuche mit dem parabolischen Hohlspiegel das kleine Fünkchen hinter dem zweiten Spiegel einem grösseren Zuschauerkreis sichtbar machen und habe es zunächst mit verschiedenen Electroden probirt, wobei ich die besten Resultate erhielt, wenn ich das Fünkchen zwischen einer Quecksilberkuppe und einer Kupferspitze überspringen liess. Noch schöner ist der Funke zwischen Quecksilber und Zink, nur tritt da leider nur gar zu leicht ein kräftiges Amalgamiren und Abbrechen der Spitze ein. Wenn ich nun die Luft um das kleine Fünkchen, welches zwischen Quecksilber und Kupfer übersprang, durch Auspumpen entfernte, änderte das Fünkchen weder Helligkeit, noch Gestalt, sodass sich mit freiem Auge nicht einmal entscheiden liess, ob die Entladung im luftleeren Raume oder unter gewöhnlichem Atmosphärendruck vor sich ging.

Auch möchte ich noch erwähnen, dass besonders bei nahen Distanzen manche der Funken, wie sie Hertz bei seinen Versuchen in secundären Leitern erzeugt, Knallgas zur Explosion bringen, durch welches Mittel man gleichfalls das Vorhandensein des Fünkchens einem grösseren Auditorium bemerkbar machen kann.

Dies wurde jedoch vorsichtig so eingerichtet, dass die Electroden der Geissler'schen Röhre nicht nur mit den Drahtenden  $t$  und  $t'$  in keinerlei metallische Verbindung traten, sie waren vielmehr immer noch einige Centimeter von denselben entfernt. Es soll nämlich durch das Ueberlegen der Geissler'schen Röhre oder der früher erwähnten Glasröhre keinerlei electrische Strömung zwischen den beiden Drähten vermittelt werden. Unter einer grösseren Anzahl Geissler'scher Röhren, die je nach Inhalt und Druck verschieden wirken, wird man immer einige passende herausfinden können. Die ausgepumpte Röhre, welche ich verwendete, brauchte ich nicht einmal mit den Drähten in Berührung zu bringen; selbst in 10 cm Entfernung leuchtete sie noch, sowie electrische Oscillationen in den Drähten stattfanden. (Bei directer Induction durch die primäre Schwingung konnte ich bis auf 1 m Entfernung gehen.) So konnte ich mich leicht davon überzeugen, dass beim directen Ueberlegen der Röhre die Schwingungsbäuche an derselben Stelle liegen, wie wenn die Röhre die Drähte gar nicht berührt, dass wir somit wirklich einen Indicator für die electrischen Oscillationen haben, ohne dass dieselben dadurch merklich gestört wurden.

Bei Vorlesungsexperimenten jedoch, wo es sich in erster Linie um ein brillantes Leuchten handelt oder bei sehr grossen Drahtlängen, wo die Schwingung schon sehr schwach ist, empfiehlt es sich, an jener Stelle der luftleeren Röhre, wo dieselbe an den Drähten anliegt, je einen kleinen Draht-ring oder einen Stanniolstreifen nach Art der Gassiot'schen Röhren herumbzubiegen. Ja, selbst ein directes Einschalten der Geissler'schen Röhre ändert die Lage der Wellen nur wenig.

Was den Hauptcondensator  $AB$  und  $A'B'$  betrifft, so ist auch dessen Beschaffenheit an einige Bedingungen geknüpft. Seine Capacität soll möglichst gross sein, damit die Schwingungen in den Drähten kräftig ausfallen. Macht man aber diese Capacität zu gross, so hört die ganze Erscheinung auf. Wir werden in späteren Messungen einige Mal Gelegenheit haben, zu sehen, dass die Capacität des Condensators bei gewissen Drahtlängen einen Maximalwerth nicht übersteigen darf, dass somit wirklich, wie dies ja die Theorie auch for-



dert, dann ein Oscilliren der Electricität aufhört. Bei einer Vergrösserung des Condensators wird die Erscheinung immer verschwommener und capriciöser, die sonst gleichförmig leuchtende Röhre leuchtet nur alle paar Secunden einmal auf, um schliesslich ganz dunkel zu bleiben, sodass man es nicht mit einem plötzlichen Versagen, sondern mit einem immer Undeutlicherwerden des Phänomens zu thun hat.

Ferner habe ich der Bequemlichkeit wegen versucht, den Luftcondensator durch einen an Capacität gleich grossen, aber räumlich kleineren Glascondensator zu ersetzen. Hier tritt ein anderer Uebelstand störend hervor: die Dichtigkeit der Electricität wird eine zu grosse. Ich habe ein Glas von 22 mm Dicke verwendet und darüber entsprechend grosse Stanniolscheiben geklebt, das Ganze überdies in Paraffin oder in Schellack gebettet, und trotzdem war die Ausstrahlung der Electricität am Rande der Scheibe eine so grosse dass man die Lichterscheinung durch das Paraffin sah.

Um das lästige Aufpoliren der Kugeln, zwischen welchen der Funken überspringt, zu vermeiden, habe ich diese Kugeln excentrisch gestellt, sodass beim Drehen der Electroden um die Längsaxe ohne Aenderung der Funkendistanz stets neue Partien der Kugeln in die Funkenbahn kamen. Die Länge des Funkens ist von keinerlei Einfluss, solange er nicht zu gross oder zu klein wird, in welch' ersterem Falle die Oscillation ganz aufhört, in letzterem aber die Potentialschwankung eine zu kleine wird.

Des Ferneren fand ich, dass die Lage der Schwingungsbäuche abhängig ist von der Entfernung, in welcher die beiden parallelen Drähte voneinander gespannt sind. Hingegen konnte ich einen Einfluss der umliegenden Gegenstände, der Wände, Gasarme etc. auf die Schwingungsdauer kaum beobachten. Gleichwohl habe ich es vermieden, den Platz eventueller grösserer Leiter in der Nähe der Drähte während der Versuchsdauer zu verändern.

Weiter zeigte sich, dass bei Versuchsreihen, welche miteinander zu vergleichen sind, der Zuleitungsdraht vom Inductorium her der primären Schwingung stets an der nämlichen Stelle zugeführt werden muss; es ist somit nicht gleichgültig, ob die Zuleitung mehr in der Nähe der Elec-



troden, in der Mitte der Leitung oder am Condensator endet. Auch die Gestalt des Zuleitungsdrahtes ist von Einfluss auf die Lage der Schwingungsbäuche. Jedenfalls schwingt der Zuleitungsdraht mehr oder weniger mit. Ich will die betreffenden Messungen hier nicht mittheilen, da einige Schlüsse, welche ich im Laufe der Arbeit experimentell ziehen werde, diese Behauptung erhärten.

Nachdem alle diese Bedingungen ausprobiert waren, schritt ich zu folgender Anordnung.

### Wellenlänge in verschieden langen Drähten.

Fig. 4 gibt die Anordnung der Versuche. Die primäre Schwingung findet zwischen den vertical stehenden Platten  $A$  und  $A'$  (Quadrate mit 40 cm Seitenlänge) durch den Funken  $F$  statt. Die Entfernung von  $A$  bis  $A'$  ist 66 cm. Von  $A$  und  $A'$  je 6 cm entfernt stehen die secundären Platten  $B$  und  $B'$ ; es ist zwischen den Platten  $A$  und  $B$

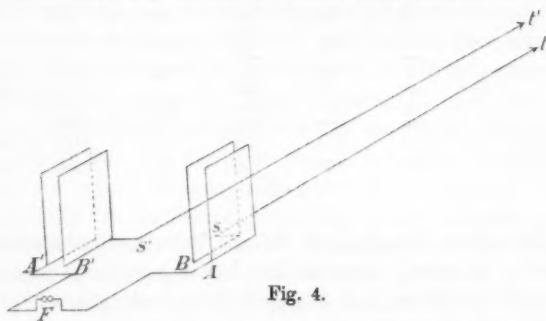


Fig. 4.

überdies noch je ein dünnes Paraffinpapier eingeschoben (in der Fig. 4 nicht gezeichnet), um jedes Ueberströmen der Electricität unmöglich zu machen. Die Drahtlänge von der Ecke der Platte *B* bis zu *s* beträgt 10 cm, die Strombahn von *A* bis *F* 100 cm.

Die Zuleitung der Electricität geschieht unmittelbar neben den Kugeln. Bei den nun zu schildernden Versuchen blieb der ganze Theil der beschriebenen Anordnung unverändert stehen, während von  $s$  und  $s'$  an ( $s' = 31$  cm) die beiden Drähte in horizontaler Richtung parallel weggeführt

wurden und die Länge dieser Drähte (*st* und *s't'*) von 300 bis 3500 cm variiert werden konnte. Dann wird die in Fig. 2 gezeichnete Brücke (Stromlänge = 42 cm) verschoben und jene Stelle, wo die Röhre am Ende der Drähte aufleuchtete, notirt.

Folgende Tabelle enthält einen Theil dieser Beobachtungen, und zwar beschränke ich mich auf eine Länge von 2000 cm, da die Resultate der grösseren Distanzen mir nichts wesentlich Neues zu geben und auch weniger genau zu sein scheinen.

Länge des Drahtes in cm	Entfernung der Bäuche von <i>ss'</i> in cm					
247	—	—	—	—	—	—
348	33	—	—	—	—	—
451	73 <i>g</i>	—	—	—	—	—
648	113 <i>g</i>	477 <i>s</i>	—	—	—	—
870	243 <i>gg</i>	591 <i>s</i>	712 <i>ss</i>	—	—	—
1062	34	329 <i>g</i>	733	892 <i>s</i>	—	—
1270	77	435	890	1036	1270	—
1435	0	99	591	803 <i>ss</i>	1006	1166
1632	22	145	691	1151	1232	—
1801	40	174	756	1293	1469	1562
1956	58	197	758	821	1385	1588

u. s. w.

Ein neben den Zahlen für die Schwingungsbäuche stehendes *g* bedeutet, dass die Erscheinung deutlich erscheint, das Licht der Röhre hell ist; *gg* bedeutet sehr gut, *s* schlecht, *ss* sehr schlecht.

Diese Zahlen scheinen besonders bei weiteren Distanzen ganz willkürlich über die Drahtlängen zerstreut zu liegen. Folgender Versuch gibt eine Erklärung hierfür.

Verschieben wir, während der erste Drahtbügel an seiner Stelle bleibt, einen zweiten gleich grossen Querbügel längs der Drähte, so finden wir neuerlich Stellen, wo die Röhre aufleuchtet, immer aber nur an solchen Orten, wo bereits der erste Versuch mit dem einen Drahtbügel allein einen Schwingungsbauch angezeigt. Liegen diese zwei Bügel an ihrer richtigen Stelle, so kann man auch noch einen

dritten aufsetzen, u. s. f. Die Zahlen, welche in obiger Tabelle einmal, resp. zweimal unterstrichen sind, zeigen an, dass sie in dieser Weise zusammengehören.

Legen wir z. B. bei der Drahtlänge 1632 einen Bügel aber 22, so leuchtet die Röhre. Wir lassen den Bügel ruhig liegen und nehmen nun einen zweiten, und wenn wir diesen verschieben, leuchtet die Röhre bei 631 oder bei 1232, nicht aber bei 145, 1151 oder an sonstigen Stellen. Legen wir diesen zweiten Bügel jetzt (der erste bleibt auf 22) auf 631 und suchen den Draht mit einem dritten Bügel ab, so müssen wir genau auf 1232 gehen, damit die Röhre wieder leuchte.

Ebenso können wir andererseits bei der gleichen Drahtlänge von 1632 auch in ähnlicher Weise 145 und 1151 gleichzeitig überbrücken.

Es gehören also bei dieser Drahtlänge von den fünf Knotenpunkten zusammen 22, 631 und 1232, welche gleichzeitig überbrückt zusammen leuchten, oder aber 145 und 1151.

Diese Versuche machen eine ohnehin naheliegende Erklärung selbstverständlich. Die Electricität in einem Drahte von bestimmter grösserer Länge schwingt ähnlich wie die Luft in einer Pfeife. Denken wir uns eine lange Röhre mit Luft gefüllt und am Anfange der Röhre eine Vorrichtung ähnlich der einer Zungenpfeife. Eine kurze Strecke hinter dieser Pfeife sei die Röhre durch eine in der Längsrichtung verschiebbare, ziemlich starre Quermembran geschlossen. Die Schwingungsdauer der Pfeifenzunge bestimme die Tonhöhe, werde aber bis zu einem gewissen Grade von der Schwingung der anliegenden, bis zur Membran reichenden Luftsäule beeinflusst. Wenn ich hier die Membran längs der Röhre verschiebe, so wird das Ende der Röhre in gewissen Fällen resoniren, in anderen nicht, und die Erscheinung wird nur dadurch scheinbar complicirter, weil wir mit dem Verschieben der Membran nicht nur das Verhältniss der beiden Röhrentheile, sondern gleichzeitig auch — bis zu einem gewissen Grade — die Schwingungsdauer der erregenden Zunge ändern.

Ähnlich ist es bei unseren electrischen Schwingungen.

Fig. 5 stelle der Reihe nach die verschiedenen Draht-

längen der Tabelle auf p. 860 vor. Die Drahtlängen sind so aufgezeichnet, dass die Enden derselben eine gerade Linie bilden. Bei der Länge 348 cm und 451 cm liegt der Schwingungsbauch *a* in der electrischen Mitte zwischen dem Drahtende und *BB'*. Bei 648 und 870 müssen wir mit diesem Punkte noch weiter hinausrücken; es ist somit auch die primäre Schwingung vergrößert worden. Gegen das Ende der Drähte liegen zwei weitere, undeutlich ausgesprochene Punkte *c* und *b*, deren Bedeutung erst bei grösseren Längen, sagen wir z. B. 1435, klar wird. Es sind dann neue Schwingungsbauche vom Anfange her in den Draht hineingerückt.

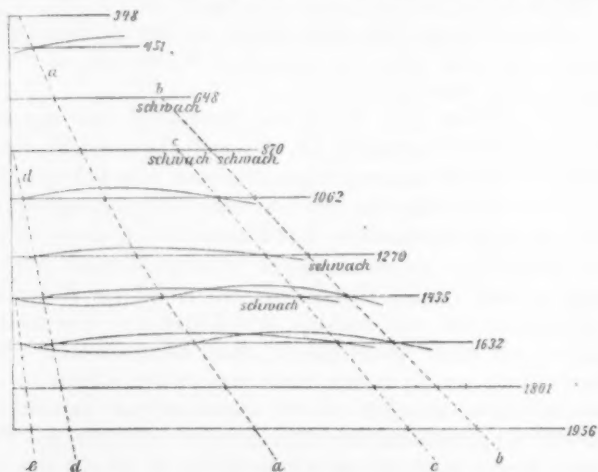


Fig. 5.

Betrachten wir zuerst den mittleren Schwingungsbauch *a*. Wenn wir den Draht immer länger gemacht haben, mussten wir mit *a*, wie die Zeichnung zeigt, ganz symmetrisch hinausrücken, d. h. da zunächst die sekundäre Drahtlänge vergrößert wurde, mussten wir, um Resonanz zu erzielen, auch die primäre vergrößern. In einem gewissen Momente aber lässt sich die primäre Schwingung durch den angehängten Draht nicht weiter vergrößern (genau wie im obigen akustischen Beispiel die Schwingung der Pfeifenzunge stärker wird als die der mitschwingenden Luftmasse). Wir sehen das zum

ersten Mal bei einer Drahtlänge von 1435, wiewohl die ersten Anzeichen schon viel früher eintreten. Vom Schwingungsbauch  $a$  aus haben wir nicht, wie früher, eine halbe Wellenlänge bis zum Ende, sondern drei halbe, es hat sich zwischen  $a$  und dem Ende ein neuer Schwingungsbauch herausgebildet, ebenso natürlich auch auf der anderen Seite zwischen  $a$  und  $B$ , und wir können daher jetzt drei Brücken auflegen. Die eine Curve zeigt die betreffende Schwingungsform; sie schneidet die horizontale in drei Punkten, den Schwingungsbäuchen, jenen Stellen, die man gleichzeitig überbrücken kann,  $c$ ,  $a$  und  $b$ . Diese Längen, 1435 und die benachbarten, können aber auch noch so schwingen, dass sich bei  $d$  und  $e$  je ein Schwingungsbauch herausbildet.<sup>1)</sup>

Aus diesen Versuchen lässt sich auch ersehen, wie gering der Einfluss der umliegenden Gegenstände ist. Die Zahlen 0, 591, 1166 für die Länge 1435 ergeben die Wellenlängen 591 und 575, die Zahlen 22, 631, 1232 für die Länge 1632 ergeben die Wellenlängen 609 und 601; endlich die Zahlen 40, 756 und 1469 für die Länge 1801 ergeben die Wellenlänge 716 und 713 u. s. f., woraus ersichtlich, dass die Wellenlängen rechts und links von  $a$  bis auf einige Procent einander gleich sind, wiewohl die erste Drahthälfte ziemlich knapp durch einen Thürstock, die zweite jedoch ganz frei durch einen grossen Saal ging. Nur wenn metallische Leiter in der Nähe wären, welche auf die Schwingungen ungefähr resonirten und dabei auch einen beträchtlichen Theil der Energie der ursprünglichen Schwingung absorbirten, nur dann würde sich ein Einfluss auf die Lage der Bäuche herausstellen.

Dass dem so ist, ergibt ja gerade die ganze Versuchsreihe, und dieses Ergebniss erscheint mir nicht unwichtig. Die Oscillation einer primären Schwingung ist nicht unter allen Umständen unveränderlich. In den eben geschilderten

1) Die ähnliche Methode der nach dem ersten Erscheinen dieser Abhandlung erfolgten, somit ziemlich gleichzeitigen Arbeit von K. Waitz (Wied. Ann. 91. p. 435. 1890) halte ich nicht für einwurfsfrei. Zwei benachbarte Lagen der Brücke ohne Berücksichtigung der sonstigen Drahtlängen würden z. B. oben 22 cm u. dergl. ergeben. Auch ist die Lage des Funkens als Indicator nicht glücklich gewählt. Den Ausdruck Schwingungsknoten wendet Waitz anders an als ich es oben nach dem Beispiele von Hertz gethan.

Versuchen, die allerdings dadurch, dass ein grosser Energie-  
theil der Hauptschwingung für die Nebenschwingung ver-  
wendet wird, besonders dazu geeignet sind, erhalten wir ja  
bei einer und derselben primären Oscillation alle möglichen  
Wellenlängen innerhalb gewisser Grenzen.

#### Capacitäten an den Drahtenden.

Die beiden Drähte hatten je eine Länge von 1122 cm;  
die primäre Schwingung und die Hauptcondensatoren  $AB$   
waren genau wie früher. Das Ende der Drähte war durch  
je einen weichen Draht von 69,7 cm Länge mit einer kreis-  
förmigen Condensatorplatte ( $R = 8,96$  cm) verbunden.

Entfernung der Con- densatorplatten von- einander in cm	Entfernung der Schwingungs- bläue von $ss'$ in cm	
	$c$	$a$
1,6	561,3	1020,5
1,2	590,3	1048,3
0,9	630,4	sehr 1071,3
0,7	659,1	schwach 1081,5
0,6	679,8	nichts —
0,5	695,5	zu sehen —

Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, dass eine Vergrösse-  
rung der Capacität am Ende die Schwingungsdauer ver-  
längert; ich muss mit dem Bügel hinaus. Des ferneren zeigt  
sich, dass diese Vergrösserung, absolut durch die Ver-  
schiebung in Centimetern gemessen, für die kleinere Schwin-  
gungsdauer viel weniger ausbildet. Die Zahlen steigen von  
1020 auf 1081 um 61, während die entsprechenden Zahlen  
561 und 659 sich um 98 unterscheiden. Es ist dies eine  
Folge der Aequivalenz des Selbstpotentials und der Capacität.  
Bei einer Vergrösserung der Capacität muss, wenn die  
Schwingungsdauer gleich bleiben soll, der längere Draht viel  
stärker verkleinert werden, als der kürzere.

Weiter zeigt sich, dass bei Vergrösserung der Capacität  
die Schwingung, wie bereits eingangs angedeutet, eventuell  
ganz aufhört, und zwar nur die raschere, denn nur für diese  
ist dann die Capacität im Verhältnisse zum Selbstpotential  
zu gross. Wäre das Versagen ein präciseres, so könnte man  
daraus den enormen Widerstand des Kupferdrahtes gegen  
so rasche Schwingungen berechnen.

Schliesslich möchte ich an dieser Stelle darauf hinweisen, dass man denselben Knotenpunkt sowohl durch Aenderung der Drahtlänge als auch der Capacität erreichen und auf diese Weise die Aequivalenz des Selbstpotentials und der Capacität nachweisen kann. Obige Messungen sind wegen nicht genügend genauer Parallelstellung der Condensatorplatten wohl kaum zu einer genaueren Rechnung zu verwenden.

Ebenso kann derselbe Schwingungsbauch dadurch erhalten werden, dass man die Condensatorplatten auseinander zieht und dafür ein Dielectricum einschiebt. Ueber eine auf diese Weise vorgenommene Bestimmung der Dielectricitätsconstanten, will ich in einer demnächst erscheinenden Arbeit referiren.<sup>1)</sup>

#### Geschwindigkeit der Electricität in Drähten.

Ich glaube, dass die von mir geschilderte Methode eine einwurfsfreie Messung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer electrischen Welle im Drahte gestattet. Zu dem Zwecke wurden die Condensatorplatten am Ende der Drähte in eine Entfernung von 0,990 cm gebracht. (Da die Platten, trotzdem sie für diesen Versuch ganz besonders vom Mechaniker montirt wurden, nicht genau parallel standen, so wurden sie zunächst mittelst einer Mikrometerschraube soweit zusammengeschraubt, bis der Contact derselben durch die Leitung eines electrischen Hilfsstromes sich zeigte und hierauf mit einem sehr flachen Keil die nicht aufeinander liegenden Stellen von der Seite her gemessen. Obige Zahl ist bereits das Mittel dieser Messungen.) Die beiden geraden Drähte hatten, wie früher, eine Länge von 1122 cm; von ihren Enden ging, wie früher, je ein lose gespannter Draht von 69,7 cm Länge zur Mitte der beiden Condensatorplatten  $OO'$ . Die Glasröhre  $gg'$  liegt über diesem Condensator  $OO'$ .

Die beiden langen Drähte wurden nun an zwei Stellen,  $d$  und  $c$ , gleichzeitig überbrückt und  $d$  und  $c$  sorgfältig so gewählt, dass die Röhre am Ende möglichst schön aufleuchtete.  $d$  liegt 121,5 c 1061,1 cm vom Anfange  $ss'$  entfernt (Mittel aus 20 Versuchen).

1) Vorgelegt in der Sitzung der Wiener Acad. am 16. Mai 1890.  
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XLI.



Wir haben jetzt zwei Schwingungen scharf abgegrenzt: eine halbe Schwingung geht zwischen den beiden Condensatorplatten über  $cc'$  hin und her, während die entsprechende ganze Schwingung die geschlossene Strombahn der Strecke  $dc'd'$  ausfüllt (Fig. 6). Es ist somit die halbe Wellenlänge der ganzen Schwingung gleich  $cd + \text{Querbrücke} = 982 \text{ cm}$ , weil der Querbügel  $= 42,0 \text{ cm}$  ist.

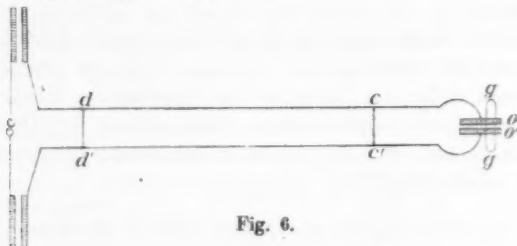


Fig. 6.

Die Schwingungsdauer hierfür lässt sich aber aus der zweiten Schwingung nach der Formel  $\pi\sqrt{PC}/v$  berechnen, wo  $P$  das Selbstpotential,  $C$  die Capacität und  $v$  die Lichtgeschwindigkeit respective die Verwandlungszahl des electromagnetischen in electrostatisches Maasssystem ist, da ich  $P$  und  $C$  in diesen beiden Maassen ausdrücke. Für das Selbstpotential  $P$  verwenden wir die einfache Neumann'sche Formel  $2L\{\log \text{nat.}(4L/d) - 0,75\}$  und erhalten  $P = 5248 \text{ cm}$ , wenn wir für die Länge  $L$  der Strombahn hier einsetzen:

$2 \times (\text{Abstand des Bauches } c \text{ vom Ende } + \text{ Condensatorzuleitungsdraht}) + \text{ Querbrücke, d. i. } 303,2 \text{ cm}$ , und für den Durchmesser des Drahtes  $d = 0,1 \text{ cm}$ .

Die Capacität berechnet sich mit  $20 \text{ cm}$  nach der einfachen Formel  $R^2/4\delta$ ; würde ich die Kirchhoff'sche<sup>1)</sup> Formel anwenden, so käme ich auf ungefähr  $22 (R = 8,96 \text{ cm}$  und  $\delta = 0,990 \text{ cm})$ . Da die Strombahn eine verhältnissmässig kurze ist und in der Mitte der kreisförmigen Platten eigentlich nicht endet, so glaube ich, dass der Condensator nicht ganz ausgenützt wird, dass man, ohne die Wirkung wesentlich zu ändern, noch aus der Mitte der Platte ein kreisförmiges Loch ausschneiden könnte. Man könnte vielleicht durch einen solchen Versuch ersehen, inwieweit die Condensatorplatten

1) Kirchhoff, Gesammelte Abhandlungen. p. 101.



ihrer theoretischen Aufgabe, die Enden der Stromschwankung zu bilden, nachkommen. Ich glaube daher, dass auch die Zahl 20 noch zu hoch ist, gleichwohl will ich diese Zahl in Ermangelung der richtigen anwenden. Aber auch die Zahl 22, welche nach den Messungen von Klemenčič<sup>1)</sup> auch bei der angewandten Distanz noch annähernd richtig sein dürfte, würde das Endresultat nicht wesentlich alteriren.

Wir erhalten somit:

$$\pi\sqrt{PC} = \pi\sqrt{5248.20} = 1017,$$

das ist jener Weg, den das Licht während der Zeit einer Schwingungsdauer zurücklegt. Die entsprechende Wellenlänge fanden wir oben 982 cm.

Diese beiden Zahlen 1017 und 982 sind gleich. Daraus folgt, dass die electrische Schwingung nicht nur in der Luft, wie dies ja von Hertz so schön und überzeugend gezeigt, sondern auch im Drahte mit Lichtgeschwindigkeit sich fortpflanzt.<sup>2)</sup> Diese theoretisch sehr wahrscheinliche Gleichheit lässt umgekehrt auch einen Rückschluss auf die sicher angenäherte Richtigkeit der oben gebrauchten Schwingungsformel für electrische Oscillationen und die Formel für das Selbstpotential zu, deren Wahrscheinlichkeit ja schon durch die Messungen von Hertz gesichert ist.

Meine Methode, bei der überdies alle Störungen der Oscillation durch den Funken wegfallen, ist so einfach und übersichtlich, dass ich an die Richtigkeit derselben glaube, ohne zu wissen, warum Hertz andere Werthe erhielt. Ein diesbezüglicher Verdacht, der sich bei Anstellung meiner Versuche mir aufdrängte, erwies sich, wie der nächste Abschnitt zeigen wird, als unbegründet.

Studium einer möglichen Fehlerquelle bei Hertz.

Da in allen bisher geschilderten Versuchen die Schwingungsdauer der primären Schwingung durch das Mitschwingen der übrigen Systeme bis zu einem gewissen Grade verändert wurde (gerade darauf basiren ja meine Messungen), wobei

1) Klemenčič, Wien. Ber. 86. p. 1190. 1882.

2) Zu demselben Resultate gelangte auch J. J. Thomson (l. c.); mir scheint aber seine ganze Anordnung nicht einwurfsfrei und auch die Fehlergrenze (2 Fuss auf 10 m) zu gross, als dass seine Messung irgend wie zur Entscheidung obiger Frage herangezogen werden könnte.

allerdings die der primären Schwingung entnommene Energie eine sehr grosse war, so ist die Frage nicht ohne Interesse, wie weit eine solche Fehlerquelle bei den Hertz'schen Versuchen auftritt.

Zu dem Zwecke sind die beiden Drähte (Länge 1124 cm), wie früher, mit dem Hauptsysteme in Verbindung. An das Ende der Drähte  $t$  und  $t'$  hänge ich je eine Metallplatte (Quadrat mit 40 cm Seite) vertical schwebend auf. Der einen Platte bei  $t$  steht in 5 cm Entfernung eine zweite, gleich grosse gegenüber. (Fig. 7. Der primäre Erregungsapparat,

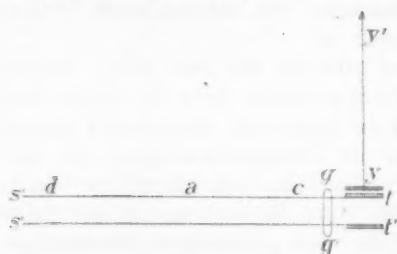


Fig. 7.

welcher noch an  $ss'$  käme, ist weggelassen. Wieder sind die parallelen Drähte zu kurz gezeichnet.) Von der Mitte der letzteren Platte führt nun ein verschieden langer Draht  $y-y'$  horizontal, aber senkrecht zu den Hauptdrähten weiter.

In diesem Draht  $y-y'$  werden nun genau jene Wellen erzeugt, die Hertz beobachtet. Die Glasröhre  $gg'$  liegt vor den Condensatorplatten. Wenn ich  $a$  oder  $c$  ( $a$ ,  $c$  und  $d$  haben die Bedeutung von Fig. 5) überbrücke, so kann ich durch Verschiebung der Bäuche  $a$  und  $c$  leicht den Einfluss des Drahtes  $yy'$  studiren. Die Länge dieses Drahtes wurde von

Länge d. Neben- drähtes $y - y'$	0	100	160	247	292	340	411	473	524	567	642	719	765	844	933	1003	1060	
Verschiebung in cm des Bauches $c$	0	+ 4	+ 8	+ 12	+ 17	+ 30	ohne Bauch					- 22	- 9	- 5	+ 1	+ 2	+ 11	+ 21
$a$	0	+ 2	+ 3	+ 9	+ 15	+ 17	+ 29	+ 33	+ 45	+ 59	+ 62	+ 72	ohne Bauch					- 40

0—1060 cm variirt. Ist dieser Draht gleich 0, so liegt  $d$  bei 83,  $a$  bei 487 und  $c$  bei 919 cm. Die Tabelle gibt die Verschiebung des Knotenpunktes  $a$  und  $c$  aus dieser ihrer ursprünglichen Lage in Centimetern.

Fig. 8 zeigt in übersichtlicherer Weise, als dies die

Tabelle kann, den Verlauf. In derselben stellt die Horizontale die Drahtlänge  $yy'$ , die Verticale die Verschiebung des Schwingungsbauches  $c$  oder  $a$  dar, und zwar positiv eine Verschiebung gegen  $tt'$ , negativ gegen den Anfangspunkt der

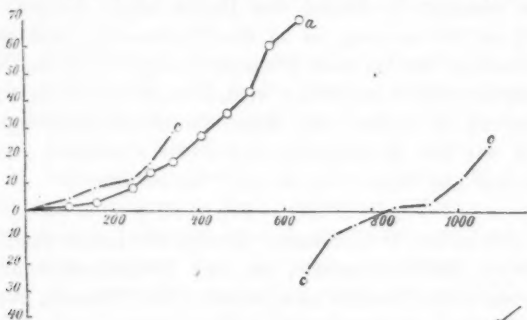


Fig. 8.

parallelen Drähte. Mache ich den Draht  $yy'$  immer länger, so rückt  $c$  mehr ans Ende, die Lichterscheinung wird immer schwächer und hört schliesslich, wenn  $yy'$  400 cm lang ist, ganz auf. Wird der Nebendraht noch länger, so fängt bei 600 cm die Röhre wieder an zu leuchten; der Schwingungsbauch liegt aber jetzt weiter vom Ende weg, rückt langsam gegen die ursprüngliche Lage und steigt dann wieder. Genau dasselbe tritt mit dem Schwingungsbauche  $a$  ein; die Aenderungen aber sind grösser und das Verschwinden und Wiederauftreten erfolgt bei grösseren Längen des Nebendrahtes.

Betrachten wir zunächst den Schwingungsbauch  $c$  genauer. Derselbe rückt, wenn ich den Nebendraht etwa 200 cm mache, gegen das Ende, d. h. ich habe, um Resonanz zu erzielen, die Hauptschwingung vergrössern müssen; es ist somit die Schwingungsdauer durch das Anhängen dieses Drahtes vergrössert worden, und zwar umsomehr, je länger der Draht ist. Wenn aber der Nebendraht  $yy'$  ungefähr gleich  $\frac{1}{2}$  Wellenlänge ist, dann scheint dieser zweite Draht nicht mehr unisono und vergrössernd mit der Hauptschwingung zu schwingen; es scheint sich jetzt in dem Drahte vielmehr eine solche Schwingung herzustellen, welche mit der Hauptschwin-

gung interferirt, daher das Ausbleiben des Bauches. Wird der Draht noch länger, so wirkt diese an und für sich schnellere Nebenschwingung, wie das Zurücktreten des Bauches anzeigt, beschleunigend auf die Hauptschwingung, aber immer weniger, je länger der Draht wird. Ist  $yy'$  (siehe Fig. 8) ca. 830 cm lang, so ist der Einfluss des Drahtes ganz geschwunden, um bei noch grösserer Länge, wo ja die Nebenschwingung wieder langsamer wird, verzögernd auf die Hauptschwingung zu wirken. Als Maass für die Schwingungsdauer können wir die Wellenlänge von  $d$  bis  $c$  nehmen. Ist  $yy'$  gleich Null, so liegt  $d$  bei 83 cm. Es ist somit:

$$c - d + \text{Querbrücke} = 919 - 83 + 42 = 878$$

gleich der halben Wellenlänge, während die Länge des Nebendrahtes  $yy'$  830 sein musste, um eine Uebereinstimmung des neuen und alten Bauches zu erwirken. Die Differenz zwischen 878 und 830 dürfte zum grossen Theil von dem Condensator bei  $y$  herrühren.

Genau dasselbe gilt auch für den Schwingungsbauch  $a$ . Soweit hier die Messungen reichen, haben wir gleichfalls zuerst eine Verzögerung; wenn ungefähr  $\frac{1}{4}$  Wellenlänge, die hier grösser ist als früher, in  $yy'$  Platz hat, Aufhebung und schliesslich Beschleunigung der Hauptschwingung.

Es ist somit nachgewiesen, dass bei der Hertz'schen Anordnung die Hauptschwingung eventuell gestört werden kann. Es lässt sich aber aus unseren Versuchen leicht berechnen, dass diese Störung eine verhältnissmässig geringe ist. Die grösste Störung des Bauches  $c$  ist 30 cm bei  $y - y' = 340$  cm. Der Punkt  $d$  liegt dann bei 88 cm; die halbe Wellenlänge ist hier wieder leicht wie oben zu finden:

$$c - d + \text{Querbrücke} = (919 + 30) - 88 + 42 = 903.$$

Die halbe Wellenlänge ändert sich von 878 auf 903, welche Aenderung das Maximum der eventuellen Fehlerquelle ergäbe.

Ebenso habe ich in der Nähe der parallelen Leitungsdrähte Resonatoren von gleicher und verschiedener Schwingungsdauer in ganz geringen Entfernungen aufgespannt, und auch hier betrugen die Aenderungen in der Originalschwingung im ungünstigsten Falle nur einige Procent.

Physikal. Inst. der Univ. Wien. April 1890.

### XIII. Ueber eine Methode, starke galvanische Ströme zu messen; von F. Himstedt.

Mit Hülfe der Accumulatoren ist man jetzt im Stande, Ströme von 20, 30 und mehr Ampère ebenso leicht und ebenso sicher constant zu erhalten, wie dies früher etwa bei Strömen von 2—3 Ampère der Fall war. Dagegen fehlt es noch an bequemen Methoden, derartige stärkere Ströme mit der für wissenschaftliche Untersuchungen nöthigen Genauigkeit zu messen. Handelt es sich darum, die mittlere Stromstärke eines längere Zeit hindurch benutzten, constanten Stromes zu bestimmen, so genügt nach meinen Erfahrungen das Kupfervoltmeter allen Anforderungen bei einer Genauigkeit bis 0,1 Proc. Ich habe Ströme bis 40 Ampère mit der erwähnten Genauigkeit gemessen, indem ich vier Voltmeter der von Kittler<sup>1)</sup> beschriebenen Form (eine Platinplatte zwischen zwei leitend verbundenen Kupferplatten) parallel schaltete. Die quadratischen Platinplatten hatten 10 cm Seitenlänge, sodass die nöthigen Wägungen bequem auf einer feinen Analysenwaage ausgeführt werden konnten.

Für die Messung der in einem bestimmten Zeitmomente herrschenden Stromstärke resp. für die stetige Controle der Stromintensität sind meines Wissens bisher nur zwei Methoden<sup>2)</sup> vorgeschlagen. Hr. Obach<sup>3)</sup> hat für diesen Zweck die Windungen der Tangentenbussole drehbar gemacht um ihren horizontalen Durchmesser. Ist die Neigung der Windungsebene gegen die Verticalebene gleich  $\alpha$  und wird die Nadel durch einen Strom um den Winkel  $\varphi$  aus dem Meridian abgelenkt, so ergibt sich die Stromstärke:

1) Kittler, Electrotechnik. 1. p. 170.

2) Ich sehe natürlich hier von den für die Technik bestimmten Ampèremetern ab, denn ich glaube, dass man mit denselben nur in besonders günstigen Fällen eine Genauigkeit von 1—2 Proc. wird erreichen können.

3) Obach, Phil. Mag. (5) 16. p. 77. 1883.

$$J = 10 \frac{r \cdot H}{2\pi n} \frac{\operatorname{tg} \varphi}{\cos \alpha}.$$

Um hierbei eine grössere Genauigkeit zu erzielen, muss man den Winkel  $\alpha$  an einem sehr guten Theilkreise ablesen können, also ein ziemlich kostspieliges Instrument sich beschaffen.

Bei der zweiten, von Hrn. Kittler<sup>1)</sup> eingeführten Methode schaltet man in den Stromkreis, dessen Intensität bestimmt werden soll, einen bekannten kleinen Widerstand und zweigt von den Enden desselben einen Stromkreis ab, welcher ein empfindliches Galvanometer und einen Widerstandskasten enthält. Das Galvanometer wird geacht, indem man durch den Hauptkreis einen Strom von bekannter Intensität  $i_0$  schickt, die Widerstände im Nebenzweige,  $w_0$  des Galvanometers,  $r_0$  des im Widerstandskasten gezogenen, und  $z_0$  des Abzweigungswiderstandes sowie den Ausschlag am Galvanometer  $\alpha_0$  beobachtet. Sind dann bei der Stromstärke  $J$  im Hauptkreise die entsprechenden Grössen  $w_1$   $r_1$   $z_1$   $\alpha_1$  beobachtet, so ist:

$$J = i_0 \frac{r_1 + z_1 + w_1}{r_0 + z_0 + w_0} \frac{\operatorname{tg} \alpha_1}{\operatorname{tg} \alpha_0}.$$

Kann man den Widerstand  $z$  so einrichten, dass sich derselbe auch bei den stärksten zu messenden Strömen nicht erwärmt, und kann man das Galvanometer in einem Raume von constanter Temperatur aufstellen, so dass sich auch sein Widerstand nicht ändert, so wird  $z_1 = z_0$  und  $w_1 = w_0$ . Es genügt nach vorhergegangener Aichung die Ablesung von  $\alpha_1$  und  $r_1$ , um den Strom  $J$  mit der gewünschten Genauigkeit zu messen. Da die Widerstände  $z$  und  $w$  aus Kupfer sind, so lassen sich die genannten Bedingungen nicht immer leicht erfüllen, resp. die Controle darüber, ob sie erfüllt sind, erfordert besondere Widerstandsmessungen, sodass man die Methode bei solchen Untersuchungen nicht gut wird benutzen können, bei denen die Stromstärke nebenbei beobachtet werden muss, weil der Experimentirende durch andere Beobachtungen in Anspruch genommen ist. In einem solchen Falle habe ich bei einer Arbeit, die noch nicht abgeschlossen ist, die Tangentenbussole in einer besonderen

1) Kittler, Electrotechnik. 1. p. 243.

Schaltweise verwendet. Die Versuchsanordnung, welche ich benutzt habe, ist so nahe liegend, dass ich kaum annehmen kann, dass sie nicht auch von anderen Beobachtern schon vor mir benutzt worden ist, doch habe ich irgend welche Angaben darüber nicht finden können, und da sich dieselbe bei meinen Arbeiten ganz vorzüglich bewährt hat, so glaube ich das Verfahren mit wenigen Worten beschreiben zu sollen.

Ich benutze eine Tangentenbussole mit zwei concentrischen Kupferringen, welche 1 cm breit und 0,4 cm dick und deren Radien  $r_1 = 23,276$  und  $r_2 = 27,422$  cm. Die Ringe werden direct in die Stromleitung eingeschaltet und zwar so, dass sie von dem Strome in entgegengesetzter Richtung durchflossen werden, mithin auf die Magnetnadel ein Drehungsmoment ausüben, welches gleich der Differenz der einzelnen Drehmomente ist. Bezeichnen wir die Stromintensität mit  $i$ , das magnetische Moment der Bussolennadel mit  $m$ , ihren Polabstand mit  $l$ , so wird das Drehungsmoment:

$$A = A_1 - A_2,$$

$$A_1 = \frac{2\pi i m \cos \psi}{r_1} \left( 1 + \frac{3}{16} \frac{l^2}{r_1^2} - \frac{15}{16} \frac{l^2}{r_1^2} \sin^2 \psi \right),$$

und entsprechend  $A_2$  mit  $r_2$  statt  $r_1$ . Ist  $l$  klein gegen  $r_1$  und  $r_2$  (bei meinem Apparate war  $l = 1,75$  cm) und setzt man  $r_0 = (r_1 + r_2)/2$ , so ist mit genügender Annäherung:

$$A = 2\pi i m \cos \psi \left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \left( 1 + \frac{3}{16} \frac{l^2}{r_0^2} - \frac{15}{16} \frac{l^2}{r_0^2} \sin^2 \psi \right),$$

und in bekannter Weise ergibt sich die Stromstärke:

$$i = \frac{H}{2\pi} \frac{r_1 r_2}{r_2 - r_1} \operatorname{tg} \psi \left( 1 - \frac{3}{16} \frac{l^2}{r_0^2} + \frac{15}{16} \frac{l^2}{r_0^2} \sin^2 \psi \right)$$

wozu, wenn in Ampere gemessen wird, auf der rechten Seite noch der Factor 10 hinzutritt.

Die Methode besitzt alle Vortheile der Messung mit der Tangentenbussole, von denen hier besonders in Frage kommen, dass das Messinstrument in den Stromkreis selbst eingeschaltet wird, dass eine einzige Winkelablesung genügt und dass alle Widerstandsmessungen in Wegfall kommen. Wegen des Factors  $r_1 r_2 / (r_2 - r_1)$  ist eine genaue Messung der Radien erforderlich. Es ist bekannt, dass man den Durchmesser eines grösseren Kreises nicht sehr gut mit dem



Comparator ermitteln kann, dagegen den Umfang leicht mit sehr grosser Genauigkeit mit dem Stahlband oder mit Hülfe eines umgelegten Drahtes findet. Ich habe deshalb, um diese Art der Messung zu ermöglichen, die Zuleitungen zu der Durchschnittsstelle des Kupferringes nicht, wie dies gewöhnlich geschieht, aussen angelöthet, sondern seitlich, sodass der ganze äussere Umfang frei ist. Ich glaube, dass diese Anordnung aus dem genannten Grunde für alle Tangentenbussolen sehr empfehlenswerth ist, denn bei allen bildet die genaue Bestimmung des Radius eine wichtige Aufgabe.

Es ist bei einiger Sorgfalt sicher möglich, den Fehler bei einer Umfangsmessung unter 0,1 mm hinabzudrücken, aber selbst wenn man 0,1 mm als Fehler annimmt, so würden bei meinem Instrumente die Radien auf  $\frac{1}{15000}$  genau gemessen werden und selbst im ungünstigsten Falle, wenn die Fehler bei  $r_1$  und  $r_2$  entgegengesetztes Vorzeichen hätten, würde der Factor  $r_1 r_2 / (r_2 - r_1)$  noch auf 0,07 Proc. genau bestimmt sein.

Besondere Sorgfalt muss darauf verwendet werden, dass die Zuleitungen für sich keine Wirkung auf die Nadel der Tangentenbussole ausüben. Am sichersten erreicht man dies, wenn man für die eine Zuleitung eine Kupferröhre benutzt, in deren Axe man den zweiten Zuleitungsdraht legt. Die Horizontalintensität des Erdmagnetismus wird nur selten an dem Beobachtungsorte genau genug bekannt sein. Am bequemsten dürfte es dann sein, diese Grösse mit der Tangentenbussole selbst und mit dem Voltameter in der bekannten Weise zu bestimmen, wobei man natürlich je nach Belieben einen der Drahringe allein oder beide in gewöhnlicher Weise hintereinander geschaltet benutzen kann.

Um die Brauchbarkeit der beschriebenen Anordnung für starke Ströme zu prüfen, habe ich an demselben Orte die Horizontalintensität nach der eben erwähnten Methode bestimmt und dabei ausser dem Kupfervoltameter benutzt:

1. eine Kohlrausch-Hartmann'sche Tangentenbussole,
2. den kleinen Ring der beschriebenen Tangentenbussole,
3. ebenso den grossen Ring und endlich 4. beide Ringe, in der oben angegebenen Weise gegen einander geschaltet. Die Resultate sind die folgenden:



1.	$r = 19,977 \text{ cm}$	$i = 0,5018 \text{ Am}$	$H = 0,18387 \text{ cm}^{-1/2} \text{ g}^{1/2} \text{ sec}^{-1}$
2.	$r_1 = 23,276 \text{ ''}$	$i = 0,5830 \text{ ''}$	$H = 0,18395 \text{ '' '' ''}$
3.	$r_2 = 27,422 \text{ ''}$	$i = 0,7089 \text{ ''}$	$H = 0,18377 \text{ '' '' ''}$
4.	$r_1 \text{ und } r_2$	$i = 8,838 \text{ ''}$	$H = 0,18376 \text{ '' '' ''}$
	gegen einander	$i = 9,834 \text{ ''}$	$H = 0,18403 \text{ '' '' ''}$
		$i = 19,353 \text{ ''}$	$H = 0,18388 \text{ '' '' ''}$

Die Uebereinstimmung ist eine sehr gute und zeigt, glaube ich, zur Genüge, dass sowohl diese Anordnung der Tangentenbussole als auch das Kupfervoltmeter für die Messung derartiger stärkerer Ströme sehr gut verwendet werden können.

Die Grenzen für die Verwendbarkeit der beschriebenen Bussole sind ausserordentlich weite. Schaltet man beide Ringe hintereinander oder benutzt einen Ring allein oder endlich die beiden Ringe entgegengesetzt geschaltet, so kann man bei Spiegelablesung (Winkel zwischen  $1^\circ$  und  $20^\circ$ ) alle Stromstärken von 0,1 Ampere bis 20 Ampere messen. Begnügt man sich mit der Ablesung des Winkels an einer Gradtheilung, so gestattet das Instrument bei  $60^\circ$  Ablenkung Stromstärken über 80 Ampere zu messen. Es dürfte deshalb das Instrument besonders bequem für die Aichung resp. Controlirung der Amperemeter sein.

Hinsichtlich der Voltmeter muss noch bemerkt werden, dass diese bei grossen Stromstärken anfänglich eine Temperatursteigerung erfahren, welche ihren Widerstand und damit auch die Stromstärke im Schliessungskreise verändert. Es lässt sich das aber leicht vermeiden, wenn man, wie ich es z. B. bei den obigen Versuchen gethan habe, anfänglich nicht die Platinplatten in die Voltmeter einsetzt, sondern ihnen gleiche Kupferplatten und dieselben erst dann mit den ersteren vertauscht, wenn die Temperatur constant geworden ist.

Giessen, September 1890.

#### XIV. Ueber die galvanische Ausmessung langer Drahtspulen; von Adolf Heydweiller.

##### 1. Einleitung.

Vor acht Jahren hat Hr. F. Kohlrausch ein sehr zweckmässiges Verfahren zur galvanischen Ausmessung der Windungsflächen von Drahtspulen angegeben.<sup>1)</sup> Dasselbe beruht auf der Vergleichung der Wirkung desselben Stromes in der passend aufgestellten Spule und in dem Ringe einer Tangentenbussole auf die Nadel der letzteren. Es ist indessen nicht ohne weiteres auf sehr lange Spulen anwendbar, da für solche der Abstand der Spule von der Magnetnadel sich nicht so gross wählen lässt, dass ihre Länge dagegen verschwindet, und die letztere daher nicht nur in Correctionsgliedern des Ausdruckes, welcher die Kraftwirkung des Stromes in der Spule auf die Magnetnadel darstellt, auftritt. Die galvanische Ausmessung auch solcher Drahtspulen ist aber deswegen von Interesse, weil sie verschiedentlich bei grundlegenden absoluten Maassbestimmungen Anwendung gefunden haben, z. B. den Ohmbestimmungen der Herren Roiti, Himstedt, Lorenz, Wuilleumier, den Bestimmungen des electrochemischen Aequivalentes der Herren Mascart und Pellat und Potier, um so mehr, als sich bei flachen Spulen erhebliche Unterschiede zwischen galvanischer und geometrischer Ausmessung ergeben haben. So fand Hr. Himstedt nach seiner leider nur auf leichtere Spulen anwendbaren Methode<sup>2)</sup> die Windungsfläche einer Spule von nur einer Drahtlage um 0,3 Proc. kleiner im Vergleich mit der eines einfachen Drahtkreises, als die geometrische Ausmessung ergeben hatte. Ferner bestimmte Verfasser die mittleren Durchmesser der bei Hrn. Roiti's Ohmbestimmung<sup>3)</sup> ver-

1) F. Kohlrausch, Gött. Nachr. 1882. p. 654; Wied. Ann. 18. p. 513. 1888.

2) Himstedt, Wied. Ann. 18. p. 493. 1888.

3) Roiti, Cim. (3) 15. p. 97. 1884; Exn. Rep. 20. p. 615. 1884.

wendeten inducirten Spulen nach Hrn. F. Kohlrausch's Methode zu 40,460, resp. 41,679 cm; während die sehr sorgfältigen geometrischen Ausmessungen 40,540 und 41,759, also um 0,2 Proc. grössere Werthe ergeben hatten.

Die erwähnte Methode Kohlrausch's lässt sich mit Vortheil so abändern, dass sie auch auf lange Drahtspulen anwendbar wird, indem man die Länge der Spule in ähnlicher Weise, wie den Polabstand von Magneten durch Ablenkungsbeobachtungen aus zwei Entfernungen bestimmt. Diese Abänderung soll im Folgenden mitgetheilt werden. Aus Messungen an der bei Hrn. Roiti's Ohmbestimmung benutzten inducirenden Spirale folgt, dass die galvanische Fernwirkung solcher Spulen nach den bisher angewandten Formeln sich nicht mit hinreichender Genauigkeit aus den geometrischen Ausmessungen berechnen lässt, und dass daher alle darauf basirten absoluten Maassbestimmungen wahrscheinlich erheblicher Correctionen bedürfen.

## 2. Wirkung einer Stromspule auf einen Magnet.

Die hier abgeleiteten Gleichungen sind etwas allgemeiner als die von F. Kohlrausch<sup>1)</sup> mitgetheilten, mit welchen sie übereinstimmen, wenn man die Länge der Spule als klein gegen den Abstand von Spule und Magnet annimmt.

Wir wollen von einem einfachen, d. h. aus einer Drahtlage bestehenden Solenoide ausgehen, bei dem die radialen Dimensionen der Windungen gegen den Durchmesser derselben zu vernachlässigen sind. Es bezeichne  $l$  die Länge,  $r$  den Halbmesser,  $N$  die Windungszahl eines solchen vom Strome  $i$  durchflossenen Solenoids, so ist das Potential desselben auf einen Magnetpol  $\mu$  nach Maxwell<sup>2)</sup>:

$$\Omega = \mu i \frac{N}{l} (V_1 - V_2),$$

worin  $V$ , nach Kugelfunctionen  $P$  entwickelt, die Form hat:

$$V = \pi \left\{ \frac{r^2}{q} - \frac{1}{4} \frac{r^4}{q^3} P_2 + \frac{1.3}{4.6} \frac{r^6}{q^5} P_4 - + \dots \right\},$$

wenn  $q$  die Entfernung des Magnetpols  $\mu$  von der Mitte einer

1) F. Kohlrausch, l. c. p. 517 ff.

2) Maxwell, Electr. and Magn. 2. § 676. 1881.

Endfläche des Solenoids bezeichnet und die beiden Endflächen durch die Indices 1 und 2 unterschieden sind. Das Argument der Kugelfunctionen  $P$  ist der Winkel  $\gamma$ , den  $\rho$  mit der Axe des Solenoids einschliesst.

Es sei noch  $x = \rho \cos \gamma$  die Projection von  $\rho$  auf die Axe, so ist die in der Richtung der Axe auf den Magnetpol wirkende Kraft:

$$\mu i \frac{N}{l} \left\{ \frac{\partial V_1}{\partial \varrho_1} \frac{x_1}{\varrho_1} - \frac{\partial V_2}{\partial \varrho_2} \frac{x_2}{\varrho_2} \right\}, \quad \text{worin:}$$

$$(1) \left\{ \frac{\partial V}{\partial \varrho} = -\pi \frac{r^2}{\varrho^3} \left\{ 1 - \frac{3}{2} \frac{r^2}{\varrho^2} \left( 5 \frac{x^2}{\varrho^2} - 3 \right) + \frac{5}{8} \frac{r^4}{\varrho^4} \left( 63 \frac{x^4}{\varrho^4} - 70 \frac{x^2}{\varrho^2} + 15 \right) \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{35}{16} \frac{r^6}{\varrho^6} \left( 429 \frac{x^6}{\varrho^6} - 693 \frac{x^4}{\varrho^4} + 315 \frac{x^2}{\varrho^2} - 35 \right) + \dots \right\} \right\}.$$

Die Axe des Solenoids liege senkrecht zur Ebene des magnetischen Meridians und in der Verlängerung derselben die Mitte einer kleinen Magnetenadel vom Polabstand  $\lambda$  mit dem magnetischen Moment  $m = \mu \lambda$ , die dem Meridian parallel sei (erste Hauptlage). Es ist dann  $x$  die Entfernung der Mitte der Nadel von der Mitte der Endflächen des Solenoids und für beide Pole ist:

$$\varrho^2 = x^2 + \frac{\lambda^2}{4}.$$

Das von dem Strome  $i$  im Solenoid auf die Nadel ausgeübte Drehungsmoment ist daher, wenn  $\lambda$  klein gegen  $x$ :

$$D = \mu i \frac{N}{l} \left\{ \frac{\partial V_1}{\partial \varrho_1} \frac{x_1}{\varrho_1} - \frac{\partial V_2}{\partial \varrho_2} \frac{x_2}{\varrho_2} \right\} \quad \text{und}$$

$$\frac{\partial V}{\partial \varrho} \frac{x}{\varrho} = -\pi \frac{r^2}{x^3} \left\{ 1 - \frac{3}{2} \frac{r^2 + \frac{\lambda^2}{2}}{x^2} + \frac{5}{8} \frac{r^4 + \frac{3}{2} r^2 \lambda^2}{x^4} - \frac{35}{16} \frac{r^6 + 3 r^4 \lambda^2}{x^6} \right\},$$

wobei Glieder mit  $r^6/x^6$  und  $\lambda^4/x^4$  vernachlässigt sind, also wird:

$$D = \pi \mu i \frac{N}{l} r^2 \left\{ \left( \frac{1}{x_2^3} - \frac{1}{x_1^3} \right) - \frac{3}{2} \left( r^2 + \frac{\lambda^2}{2} \right) \left( \frac{1}{x_2^5} - \frac{1}{x_1^5} \right) \right. \\ \left. + \frac{5}{8} \left( r^4 + \frac{3}{2} r^2 \lambda^2 \right) \left( \frac{1}{x_2^7} - \frac{1}{x_1^7} \right) \right\}.$$

Bei der praktischen Anwendung der Methode wird man den Abstand der Nadel von der Spule zweckmässig so wählen, dass man sich auf die hier aufgeführten drei Glieder der

Reihe beschränken kann und auch nur das erste Glied mit  $\lambda$  zu berücksichtigen braucht.

Die Bestimmung von  $x_1$  und  $x_2$  dürfte auf praktische Schwierigkeiten stossen, die man in derselben Weise, wie dies von Hrn. F. Kohlrausch geschehen, dadurch umgehen kann, dass man die Magnetnadel nacheinander in symmetrische Lagen östlich und westlich von der Spule bringt und den Abstand  $e$  beider Lagen bestimmt. Es ist dann zu setzen:

$$x_1 = \frac{1}{2}(e + l), \quad x_2 = \frac{1}{2}(e - l),$$

woraus folgt:

$$D = 16\pi m i \frac{N}{l} \frac{r^2 e l}{(e^2 - l^2)^{\frac{3}{2}}} \left\{ 1 - 6r^2 \frac{e^2 + l^2}{(e^2 - l^2)^3} \left( 1 + \frac{\lambda^2}{2r^2} \right) + 10r^4 \frac{3e^4 + 10e^2 l^2 + 3l^4}{(e^2 - l^2)^4} \right\} \quad \text{oder}$$

$$(2) \quad D = 16\pi m i N \frac{r^2 e}{(e^2 - l^2)^{\frac{3}{2}}} (1 - \Theta),$$

wenn zur Abkürzung gesetzt wird:

$$(2_a) \quad \Theta = 6r^2 \frac{e^2 + l^2}{(e^2 - l^2)^3} \left( 1 + \frac{\lambda^2}{2r^2} \right) - 10r^4 \frac{3e^4 + 10e^2 l^2 + 3l^4}{(e^2 - l^2)^4}.$$

Hat man statt des einfachen Solenoides ein solches aus mehreren Windungslagen, deren innerer Durchmesser  $r_0$ , der äussere  $r_1$  sei, so erhält man das Drehungsmoment, indem man den Ausdruck (2) mit  $dr/(r_1 - r_0)$  multiplicirt und in Bezug auf  $r$  von  $r_0$  bis  $r_1$  integrirt. Unter Einführung der Windungsfläche des Solenoids:

$$F = \frac{\pi N}{3} \frac{r_1^3 - r_0^3}{r_1 - r_0}$$

erhält man dann:

$$(2_b) \quad \left\{ D = \frac{16\pi F i e}{(e^2 - l^2)^{\frac{3}{2}}} \left\{ 1 - 3 \frac{e^2 + l^2}{e^2 - l^2} \frac{\lambda^2}{e^2 - l^2} - \frac{18}{3} \frac{r_1^5 - r_0^5}{r_1^3 - r_0^3} \frac{e^2 + l^2}{(e^2 - l^2)^2} + \frac{40}{3} \frac{r_1^7 - r_0^7}{r_1^5 - r_0^5} \frac{3e^4 + 10e^2 l^2 + 3l^4}{(e^2 - l^2)^4} \right\} \right\}.$$

Auf ganz ähnliche Weise leitet man das Drehungsmoment ab für den Fall, dass die Magnetnadel in dem durch die Mitte der Spule gehenden Meridian liegt (zweite Hauptlage). Von den Gleichungen (1) ausgehend erhält man für ein einfaches Solenoid in diesem Falle:

$$(3) \quad D = 8\pi m N i \frac{r^2}{(e^2 + l^2)^{\frac{3}{2}}} \{1 + \vartheta\}, \quad \text{wo:}$$

$$(3_a) \quad \left\{ \begin{aligned} \vartheta &= \frac{12e^2 - 3l^2}{2(e^2 + l^2)} \frac{\lambda^2}{e^2 + l^2} + \frac{3}{2} \frac{r^2}{e^2 + l^2} \left( 3 - 5 \frac{l^2}{e^2 + l^2} \right) \\ &+ \frac{5}{4} \frac{r^4}{(e^2 + l^2)^2} \left( 15 - \frac{70l^2}{e^2 + l^2} + \frac{63l^4}{(e^2 + l^2)^2} \right) \end{aligned} \right.$$

und für ein mehrfaches:

$$(3_b) \quad \left\{ \begin{aligned} D &= \frac{8mFi}{(e^2 + l^2)^{3/2}} \left\{ 1 + \frac{12e^2 - 3l^2}{2(e^2 + l^2)} \frac{\lambda^2}{e^2 + l^2} \right. \\ &+ \frac{9}{10} \frac{r_1^3 - r_0^3}{r_1^3 - r_0^3} \frac{1}{e^2 + l^2} \left( 3 - 5 \frac{l^2}{e^2 + l^2} \right) \\ &\left. + \frac{15}{8} \frac{r_1^5 - r_0^5}{r_1^5 - r_0^5} \frac{1}{(e^2 + l^2)^2} \left( 15 - \frac{70l^2}{e^2 + l^2} + \frac{63l^4}{(e^2 + l^2)^2} \right) \right\}. \end{aligned} \right.$$

### 3. Galvanische Bestimmung von $l$ und $r$ , bezw. $F$ .

Es gehöre nun die Magnetnadel einer Tangentenbussole vom Radius  $R$  an, deren Windungsebene in der magnetischen Meridianebene liege. Sendet man durch Spule und Bussole denselben Strom, sodass er in beiden einmal in gleichem, sodann durch Commutiren in der Bussole in entgegengesetztem Sinne auf die Nadel wirkt und beobachtet dabei mit Spiegel und Scala im Abstände  $A$  die Ablenkungen  $x$  und  $x'$  derselben, so ist<sup>1)</sup> für ein einfaches Solenoid in der ersten Hauptlage:

$$8r^2NR(1 - \varepsilon - \zeta) \frac{e(1 - \Theta)}{(e^2 - l^2)^2} = \frac{x + x'}{x - x'} \left( 1 + \frac{xx'}{A^2} \right),$$

worin:

$$\varepsilon = \frac{1}{6} \frac{h^2}{R^2} - \frac{1}{6} \frac{b^2}{R^2} + \eta^2$$

eine Correction wegen der radialen Höhe ( $h$ ), der axialen Breite ( $b$ ) und der Zuleitung ( $\eta$ )<sup>2)</sup> des Ringes der Tangentenbussole und  $\zeta = +0,19(\lambda^2/R^2)$ <sup>4)</sup> eine andere wegen des Polabstands ( $\lambda$ ) der Nadel ist.

Bezeichnet man die rechte Seite der vorstehenden Gleichung zur Abkürzung mit  $p$ , setzt also:

1) Vgl. F. Kohlrausch, l. c. p. 516, 524, 527.

2) F. Kohlrausch, l. c. p. 524.

3) Wegen  $\eta$  vgl. F. Kohlrausch, Wied. Ann. 15. p. 553. 1882.

4) Es sei gestattet, an dieser Stelle auf einen kleinen Irrthum in Hrn. F. Kohlrausch's Arbeit aufmerksam zu machen; der erste Theil in F. Kohlrausch's  $\zeta$  (l. c. p. 525, Z. 1), der in meinem  $\Theta$  enthalten ist, muss statt des Factor  $\frac{1}{3}$  nahezu den Factor  $\frac{1}{2}$  haben, wie mir der Hr. Verf. auf eine Anfrage freundlichst bestätigte.

$$(4) \quad p = \frac{x+x'}{x-x'} \left( 1 + \frac{xx'}{A^2} \right)$$

und stellt eine zweite Beobachtung mit dem Abstände  $e'$  der beiden Stellungen der Bussole an, für welche  $\Theta'$  und  $p'$  die  $\Theta$  und  $p$  entsprechenden Grössen seien, so erhält man:

$$\frac{e(1-\Theta)}{(e^2-l^2)^2} \frac{(e'^2-l^2)^2}{e'(1-\Theta')} = \frac{p}{p'},$$

und hieraus folgt:

$$(5) \quad l = \sqrt{\frac{qe^2 - e'^2}{q-1}},$$

worin  $q$  durch die Gleichung:

$$(6) \quad q^2 = \frac{p}{p'} \frac{e'(1-\Theta')}{e(1-\Theta)}$$

definiert ist. Nachdem  $l$  auf diese Weise bestimmt ist, ergibt sich ferner:

$$(7) \quad r^2 = p \frac{(e^2-l^2)^2}{e(1-\Theta)} \frac{1}{8NR(1-\varepsilon-\zeta)} = p' \frac{(e'^2-l^2)^2}{e'(1-\Theta')} \frac{1}{8NR(1-\varepsilon-\zeta)}.$$

Für ein mehrfaches Solenoid erhält man ganz analoge Gleichungen, die aus (2<sub>b</sub>) leicht abzuleiten sind. Anstatt  $r$  bestimmt man die Windungsfläche  $F$ .

Für die zweite Hauptlage erhält man bei entsprechenden Bezeichnungen für ein einfaches Solenoid:

$$(8) \quad l = \sqrt{\frac{e'^2 - q_1 e^2}{q_1 - 1}}, \quad \text{wenn} \quad (9) \quad q_1 = \left[ \frac{p_1(1+\vartheta')}{p_1'(1+\vartheta)} \right]^{1/2}, \quad \text{und}$$

$$(10) \quad r^2 = p_1 \frac{(e^2+l^2)^{3/2}}{1+\vartheta} \frac{1}{4NR(1-\varepsilon-\zeta)} = p_1' \frac{(e'^2+l^2)^{3/2}}{1+\vartheta'} \frac{1}{4NR(1-\varepsilon-\zeta)}.$$

Für ein mehrfaches Solenoid gilt das eben Bemerkte. In die Correctionsglieder  $\Theta$  und  $\vartheta$  hat man zunächst nur Näherungswerthe von  $l$  und  $r$  einzusetzen, wie sie etwa sich aus geometrischen Ausmessungen ergeben. Weichen die mit Hülfe der Gleichungen (5) bis (7) bez. (8) bis (10) bestimmten Werthe erheblicher von jenen Näherungswerthen ab, so hat man sie als zweite Annäherungen zu betrachten, mit denen man die Correctionsglieder neu berechnet, um die genaueren Werthe zu finden.

Bezüglich der Einzelheiten des Verfahrens, Elimination der Wirkung von Stromschwankungen durch geeignetes Commutiren, Unsymmetrie der Aufstellung u. s. f. sei auf die

angeführte Abhandlung von Kohlrausch p. 525—527 verwiesen.

#### 4. Beispiel.

Als Beispiel seien die Messungen angeführt, welche ich vor sechs Jahren auf Veranlassung von Hrn. Roiti im physikalischen Institut in Florenz mit dem bei Roiti's Ohmbestimmung verwendeten inducirenden Solenoide angestellt habe. Bezüglich der Herstellung und Ausmessung des aus einer Lage eines unbesponnenen, auf einem Marmorcylinder aufgewickelten Drahtes bestehenden Solenoides vgl. Roiti.<sup>1)</sup> Die geometrischen Ausmessungen des mit Draht umwundenen Cylinders mit dem Kathetometer wurden von mir kurz vor den galvanischen Messungen wiederholt und stimmen vorzüglich mit den früheren Messungen der Herren Roiti und Stefanini. Die Länge fand ich  $l = 116,707$  cm und den äusseren Durchmesser gleich  $31,0278$  cm, woraus sich zusammen mit dem Durchmesser des nicht bewickelten Marmorcylinders ( $30,9588$  cm) der mittlere Durchmesser des Solenoids  $2r = 30,9933$  cm ergibt, in voller Uebereinstimmung mit dem aus der Gesamtlänge des Drahtes abgeleiteten Werthe, während die Drahtdicke gleich  $0,0345$  cm (gegen  $0,0341$  cm mit dem Mikroskop direct gemessen) daraus folgt.

Die Tangentenbusssole wurde nach Hrn. Roiti's Angaben aus einer Marmorscheibe hergestellt; dieselbe hat in der Mitte eine kreisförmige Durchbohrung mit einem Schlitz zur Aufnahme von Spiegel, Magnet und Coconfaden, welche mit Deckgläsern geschlossen wird. Die Oeffnung ist so eng, dass der Spiegel die Luftdämpfung besorgt. In der Mitte des Umfangs ist eine ganz schwache Nute eingedreht, in welcher ein Draht von  $0,088$  cm Dicke um die Scheibe herumgelegt ist; das eine Ende desselben ist durch eine dickwandige Glasröhre gezogen, das andere an ein mehrere Decimeter langes Kupferrohr gelöthet, das genau über jene passt. Indem man beim Aufziehen des Drahtes das Kupferrohr über die Glasröhre schiebt, kann man den Draht straff anspannen. Die Correction  $\varepsilon$  wegen der Zuleitung und wegen Höhe und Breite der Windung wird bei dieser Anordnung

1) Roiti, l. c. p. 102.



verschwindend klein. Der mittlere Durchmesser der Windung wurde durch sorgfältige kathetometrische Ausmessungen zu 43,0914 cm bestimmt. Der Magnet ist ein 0,9 cm langes Stück einer Nähnadel, also ist der Polabstand nach F. Kohlrausch:  $\lambda = \frac{1}{2} \cdot 0,9 = 0,45$  cm.

Die Messungen wurden auf die erste Hauptlage beschränkt, da sich in der zweiten bei nicht genügender Ausdehnung des zur Verfügung stehenden Raumes Schwierigkeiten in der Aufstellung und Orientirung ergaben. Die Axe des auf der Drehbank abgedrehten Cylinders wurde horizontal und mit Hülfe zweier vor ihren Enden herabgelassener Senkel senkrecht zum Meridian orientirt; eben diese Senkel dienten auch dazu, die Mitte der Tangentenbussole auf die Verlängerung der Axe einzurichten. Da die Entfernungen  $e$  bei den erheblichen Dimensionen des Solenoids zu gross genommen werden mussten, um sie als Ganzes messen zu können, wurde folgendermaassen verfahren. Oberhalb des Cylinders wurde parallel der Axe und etwa um den Radius des Solenoids von der durch dieselbe gelegten Verticalebene entfernt beiderseits ein längerer Holzmaassstab angebracht, von denen je drei feine Senkel herabhingen. Das eine wurde zur Berührung mit einer Endfläche der Nute des Cylinders, in welche der Draht eingelegt ist, gebracht, die anderen beiden an die Vorder- und Hinterfläche der Tangentenbussole angelegt; hierdurch wurde zugleich die genaue Senkrecht- und Parallelstellung der drei Flächen geprüft. Die Entfernung des ersten Senkels von der Mitte zwischen den beiden anderen wurde durch das Kathetometer mit dem Normalmaassstab verglichen. Die Summe der beiden so gemessenen Längen bei entsprechender östlicher und westlicher Aufstellung der Bussole, vermehrt um die genau gemessene Länge der Nute des Cylinders, gibt die Entfernung  $e$ .

Die durch Gleichung (4) definirte Grösse  $p$  wurde als Mittel aus sechs Einzelbestimmungen erhalten je bei östlicher und westlicher Stellung der Bussole und bei drei verschiedenen Stromstärken.

Im Ganzen wurden acht Messungen von  $p$  vorgenommen, die zu je zweien zu vier Bestimmungen von  $l$  und  $r$  com-

binirt wurden; die folgende Tabelle enthält die entsprechenden Werthe von  $e$ ,  $e'$ ,  $p$ ,  $p'$ :

	$e$	$e'$	$p$	$p'$
1.	323,994 cm	526,469 cm	2,94825	0,58285
2.	324,392	526,869	2,93185	0,58127
3.	323,994	526,469	2,94968	0,58336
4.	324,392	526,869	2,93859	0,58200

Die dritte und vierte Messung unterscheiden sich von den beiden ersten dadurch, dass die Tangentenbussole um  $180^\circ$  um ihre Verticalaxe gedreht war; die Nadel derselben hing dadurch um 0,25 cm excentrisch in der Ost-Westrichtung; man hat daher in Gleichung (7) anstatt  $R$  für diese Messungen  $1,0,20 R$  einzusetzen.

Der Strom wurde bei den kleineren Abständen von 18 bis 22 bei den grösseren von 27–35 Daniell'schen Elementen geliefert; im ersteren Falle überwog die Wirkung des Solenoids, im letzteren die der Bussole. Die Ausschläge  $x$  und  $x'$  lagen im ersten Falle zwischen 160 und 400  $p$  bei 4000  $p$  Abstand zwischen Spiegel und Scala, im letzten bei 3000  $p$  Abstand zwischen 40 und 190  $p$ .

Die zur Berechnung von  $l$  und  $r$  nach Formel (5) und (7) noch weiter erforderlichen Grössen sind aus dem Vorhergehenden zu entnehmen.

Zur Berechnung von  $\Theta$  und  $\Theta'$  wurde gesetzt:

$$l = 116,7 \text{ cm} \quad r = 15,5 \text{ cm} \quad \lambda = 0,75 \text{ cm};$$

daraus ergab sich für die erste Messung z. B.:

$$\Theta = 0,02009 \quad \Theta' = 0,00601.$$

Ferner war  $N = 1871$ ,  $R = 21,5457 \text{ cm}$ ,  $\zeta = 0,00023$ ,  $\varepsilon = 0$ . Die Ergebnisse der vier Messungen sind folgende:

	$l$	Abweichung vom Mittel in Proc.	$r$	Abweichung vom Mittel in Proc.
	117,222 cm	+ 0,080	15,4832 cm	– 0,022
	116,940 "	– 0,161	15,4849 "	– 0,011
	117,104 "	– 0,021	15,4899 "	+ 0,021
	117,249 "	+ 0,102	15,4886 "	+ 0,013
Mittel . . . . .	117,129 "		15,4866 "	
Geom. Messung	116,707 "		15,4966 "	
Differenz . . . .	0,422 = 0,36 Proc.		0,0100 = 0,064 Proc.	

Der mittlere Fehler der Einzelmessung ist für  $l$ : 0,120 Proc., für  $r$ : 0,020 Proc., der des Mittels für  $l$ : 0,060 Proc., für  $r$ : 0,010 Proc.

5. Die Ausmessung von Drahtspulen als Grundlage absoluter Maassbestimmungen.

Die Uebereinstimmung der galvanisch gemessenen Werthe von  $r$  untereinander ist befriedigend. Für die nicht unbedeutende Abweichung des Mittels von der geometrischen Ausmessung, die kaum in Beobachtungsfehlern ihren Grund haben dürfte, sind zwei Ursachen denkbar; erstens Isolirungsfehler, die bei der Sorgfalt, die auf Herstellung und Behandlung des Solenoids verwandt wurden, sehr unwahrscheinlich sind<sup>1)</sup>, zweitens nicht genügende Homogenität des Drahtes und infolge dessen ungleiche Vertheilung des Stromes in seinem Querschnitt infolge der Krümmung beim Aufwickeln. Ist das letztere zutreffend, so ist die Abweichung zu verkleinern; denn in diesem Falle ist auch der Radius der Tangentenbussole nach der geometrischen Ausmessung zu gross angenommen, da für diese das Verhältniss der Drahtdicke zum Krümmungsradius (0,0041) noch grösser als bei dem Solenoid (0,0022) ist. Der Radius des letzteren würde also aus den galvanischen Bestimmungen um mehrere Zehntausendstel grösser hervorgehen. Ein Vergleich mit einer Tangentenbussole von sehr grossem Durchmesser, etwa wie die von Hrn. F. Kohlrausch beschriebene<sup>2)</sup>, würde diese Frage am besten entscheiden.

Weit weniger gut ist die Uebereinstimmung der einzelnen Werthe von  $l$ , und man möchte vermuthen, dass in der zweiten Messung ein Versehen vorgekommen sei. Berücksichtigt man aber, dass, wie die Aufstellung der Fehlergleichung ergibt, procentische Fehler in  $p$  und  $p'$  mit 2,5-fachem, solche in  $e$  und  $e'$  sogar mit neun- und achtfachem

1) Vgl. hierüber auch Dorn, Wied. Ann. 36. p. 33. 1889.

2) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 35. p. 700. 1888. Hrn. Kohlrausch's Erfahrungen, der seine grosse Tangentenbussole von etwa 80 cm Halbmesser mit einer kleinen aus 0,4 cm dickem Kupferreif von 20 cm Halbmesser direct verglich, würden freilich nicht für die Bejahung der obigen Frage sprechen.

Beträge als procentische Fehler in  $l$  auftreten, so sieht man, dass eine ungünstige Summirung der Beobachtungsfehler leicht Abweichungen von 0,1–0,2 Proc. in den Werthen von  $l$  bewirken kann.

Trotzdem ist es nicht möglich, dass der bedeutende Unterschied zwischen galvanischer und geometrischer Messung, der bei allen Einzelmessungen in derselben Richtung auftritt, in Beobachtungsfehlern seinen Grund habe.<sup>1)</sup> Vielmehr scheint derselbe auf eine Ungenauigkeit der Theorie hinzuweisen.

$l$  ist bisher kurzweg als Länge des Solenoids bezeichnet worden; in Wirklichkeit bedeutet es, in den Gleichungen 1–10, die der galvanischen Ausmessung zu Grunde liegen, wie aus ihrer Ableitung hervorgeht<sup>2)</sup>, die Entfernung derjenigen Kreisflächen vom Durchmesser  $2r$ , welche mit magnetischen Massen von der Flächendichte  $iN/l$  belegt dieselbe Fernwirkung ausüben, wie das vom Strom  $i$  durchflossene Solenoid. Die Theorie nimmt an, dass die erwähnten Flächen mit den Endflächen des Solenoides zusammenfallen; die obigen Messungen zeigen, dass sie, wenigstens in unserem Falle um 0,36 Proc. weiter voneinanderliegend, anzunehmen sind.

Es ist aber der letztdefinierte Werth von  $l$ , welcher bei den absoluten Maassbestimmungen in die Berechnung der Inductions- und Kraftwirkungen von Stromspulen eintritt, und der dabei diesen Berechnungen zu Grunde zu legen ist.

Es scheint mir nun sehr bemerkenswerth, dass der von Hrn. Roiti auf Grund der geometrischen Ausmessungen gefundene Werth des Verhältnisses Ohm/Quecksilbereinheit (1,0590) bei Benutzung der galvanisch bestimmten Werthe von  $l$  und  $r$  in 1,0635 übergeht und dadurch in weit bessere Uebereinstimmung mit denjenigen neueren Bestimmungen jener Grösse kommt, in welche statt der geometrischen Dimensionen von Drahtspulen nur der Halbmesser einfacher Tan-

1) Er kann auch nicht durch einen etwaigen Magnetismus des Marmercylinders veranlasst sein; da derselbe wie auch der Marmer der Tangentenbussole nahezu unmagnetisch ist (vgl. Roiti, l. c. p. 102).

2) Vgl. Maxwell, l. c. § 676.

gentenbussolen eintritt, wie die von F. Kohlrausch<sup>1)</sup> (1,0632) und Dorn<sup>2)</sup> (1,0624), oder bei denen Fehler in der Ausmessung von Drahtspulen nur sehr geringe Fehler im Endresultat bedingen, wie die von Lord Rayleigh und Mrs. Sidgwick in Verbindung mit der von Glazebrook, Dodds und Sargent (1,0628).<sup>3)</sup>

Hr. Himstedt<sup>4)</sup> fand nach der gleichen Methode, wie Hr. Roiti ebenfalls einen kleinen Werth: 1,0601, allerdings mit einer Unsicherheit von 0,15 Proc. wegen Aenderung seiner Neusilbernormalen.<sup>5)</sup>

Hr. Lorenz fand 1,0593<sup>6)</sup> nach seiner Methode, die von der Roiti'schen gänzlich verschieden ist, und nur darin mit ihr übereinstimmt, dass die Länge eines Solenoids in derselben Weise in das Endresultat eintritt. Eben diese Uebereinstimmung veranlasste mich hierin den Grund der gleichen Abweichung ihres Resultates von denen anderer Beobachter zu suchen und die mitgetheilten älteren Messungen in der angeführten Weise neu zu berechnen.

In die Ohmbestimmung Hrn. Wuilleumier's<sup>7)</sup> (nach der electrodynamischen Methode von Lippmann), sowie in die Bestimmungen des electrochemischen Aequivalents von Mascart<sup>8)</sup> und von Pellat und Potier<sup>9)</sup> mit den Stromwagen nach Mascart und Pellat<sup>10)</sup> treten ausser der Länge eines gestreckten Solenoids auch noch die Dimensionen kürzerer Spulen ein; die dadurch bedingten Fehler können sich theilweise aufheben und es lässt sich die am Endresultat anzubringende Correction nicht ohne Weiteres angeben.

Bei Hrn. Pellat's Wage besteht die kleine Spule, deren

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 35. p. 700. 1888.

2) Dorn, Wied. Ann. 36. p. 22. 1889.

3) Lord Rayleigh und Mrs. Sidgwick, Phil. Trans. 174. p. 290. 1883. Glazebrook, Dodds u. Sargent, ebenda p. 223.

4) Himstedt, Wied. Ann. 26. p. 547. 1885.

5) Himstedt, Wied. Ann. 31. p. 617. 1887.

6) Lorenz, Wied. Ann. 25. p. 1. 1885.

7) Wuilleumier, Compt. rend. 106. p. 1590. 1888.

8) Mascart, Journ. de phys. (2) 1. p. 109. 1882; 3. p. 283. 1884.

9) Pellat und Potier, Lum. El. 32. p. 88. 1889; Beibl. 13. p. 571. 1889.

10) Pellat, Journ. de phys. (2) 6. p. 175. 1887.

Durchmesser genau bekannt sein muss, wenigstens nur aus einer Drahtlage, sodass der Fehler der geometrischen Ausmessung hier verhältnissmässig klein sein wird. Die damit gemessene Stromstärke ist der Quadratwurzel aus der Länge eines Solenoids proportional, wird also auf Grund der geometrischen Ausmessung zu klein angenommen werden; das electrochemische Aequivalent muss folglich zu gross ausfallen. In der That finden Pellat und Potier für Silber 0,011192 [ $\text{cm}^{-1/2} \text{ g}^{1/2}$ ] im Mittel gegen 0,011183 nach F. und W. Kohlrausch und 0,011179 nach Lord Rayleigh und Mrs. Sidgwick.

Würzburg, September 1890.

*XV. Bemerkungen zu dem Verfahren von  
O. Tumlriz: Zur Bestimmung des Widerstandes  
einer galvanischen Säule;  
von F. Uppenborn.*

Auf p. 527 des 37. Bandes dieser Annalen finde ich ein Verfahren zur Bestimmung des Widerstandes einer galvanischen Säule von O. Tumlriz angegeben und möchte mir erlauben, darauf aufmerksam zu machen, dass das Verfahren, den inneren Widerstand einer Stromquelle aus dem Spannungsabfall zu berechnen, welcher eintritt, wenn dieselbe durch einen bekannten äusseren Widerstand geschlossen wird, in einer ausserordentlich grossen Anzahl Variationen bekannt ist. Es ist aber gleichfalls bekannt, dass diese Methoden sammt und sonders falsche oder doch wenigstens unbestimmte Resultate liefern. Es sind zwei Ursachen vorhanden, welche die Resultate der Messung zu verfälschen trachten. Die eine dieser Ursachen ist die Polarisation, die andere ist die Abhängigkeit des inneren Widerstandes eines galvanischen Elementes von der Stromstärke, welche sie aussendet. Im Nachstehenden will ich für beide Dinge typische Beispiele vorführen. Bekanntlich eignet sich die Zink-Eisen-Kette mit Schwefel-, resp. Salpetersäure sehr gut zur Hervorbringung kräftiger Ströme, weil sie sowohl geringe Polarisation wie geringen inneren Widerstand besitzt. Nachstehend gebe ich die Resultate von Messungen an einer solchen Batterie, welche ich im März 1885 veröffentlicht habe. Die Messungen wurden in der Weise durchgeführt, dass die Stromstärke, welche die Batterie aussandte, durch ein Deprez-Galvanometer, die Klemmenspannung durch ein Torsionsgalvanometer von Siemens und Halske gemessen wurde. Die electromotorische Kraft der Batterie von 40 Elementen ergab sich zu 71,5 V. = 1,79 V. per Element. Nimmt man die electromotorische Kraft der Batterie als constant an, so ergibt sich der innere Widerstand  $= (E - \Delta) / J$ .

	$J$	$\Delta$	$(E - \Delta)/J$	$J\Delta$	$\Delta/J$
1)	0 A.	71,5 V.	—	0 V.A.	$\infty \Omega$
2)	7,5 "	52,5 "	2,54 $\Omega$	394 "	7,0 "
3)	8 "	51,0 "	2,56 "	408 "	6,98 "
4)	8,8 "	49,0 "	2,56 "	431 "	5,57 "
5)	10,6 "	47,3 "	2,3 "	501 "	4,47 "
6)	15,0 "	38,5 "	2,2 "	577 "	2,57 "
7)	16,5 "	36,0 "	2,15 "	594 "	2,17 "
8)	19,0 "	30,4 "	2,16 "	578 "	1,6 "
9)	22,5 "	25,0 "	2,06 "	562 "	1,11 "
10)	30,0 "	9,2 "	2,07 "	226 "	0,31 "

Der Widerstand der Batterie betrug also bei einer Stromstärke von 30 A. um 20 Proc. weniger als wie etwa bei 8 A. Es mag noch bemerkt werden, dass die Temperatur der Batterie während der ganzen Zeit als genügend constant angenommen werden kann. Ich habe noch weiterhin das Product  $J\Delta$  und den Quotienten  $\Delta/J$  angegeben. Trägt man  $J\Delta$  graphisch auf, so zeigt sich, dass die Batterie im Maximum etwa 600 V.-A. leisten kann. Es ergibt sich ferner, dass dieses Maximum einem äusseren Widerstand von 2,17  $\Omega$  entspricht. Der zugehörige innere Widerstand der Batterie (vgl. Versuch Nr. 7) beträgt 2,15  $\Omega$ . Die Uebereinstimmung dieser Werthe, welche der Theorie nach gleich sein sollten, ist eine gute. Ganz anders fallen derartige Messungen aus, wenn sie an Elementen mit grosser Polarisation angestellt werden. Hierbei zeigt sich die Klemmenspannung so ausserordentlich unbeständig, dass Schwingungsgalvanometer, von welchen Hr. Tumlriz spricht, für derartige Untersuchungen überhaupt nicht verwendbar sind. Einige Beobachtungsergebnisse mögen dies erläutern. Ein Element, dessen innerer Widerstand nach der von Kohlrausch angegebenen Methode unter Benutzung von Wechselströmen und Telefon zu 0,53  $\Omega$  bestimmt wurde, wurde mit verschiedenen Widerständen geschlossen und sowohl die Klemmenspannung kurz vor wie kurz nach Einschaltung des Widerstandes mittelst eines Spiegelgalvanometers von 100 000  $\Omega$  Widerstand und einer Empfindlichkeit von genau 100 Scalentheilen per Volt bestimmt. Es zeigte sich, dass die Klemmenspannung wenigstens bei den geringeren Beanspruchungen des Elementes mit der Dauer des Stromschlusses anwuchs, während ja im allgemeinen bekanntlich das Umgekehrte der Fall zu sein pflegt. Nachstehend die Resultate:



Electrom. K.	Schliessungs- widerstand	Klemmenspannung	Berechn. innerer Widerstand
1,01 V.	500 $\Omega$	{ Anfangswerth 0,866 V. Endwerth 0,965 "	80 $\Omega$ 20,85 "
1,01 "	100 "	{ Anfangswerth 0,875 " Endwerth 0,940 "	14,9 " 7,45 "
1,00 "	10 "	{ Anfangswerth 0,628 " Endwerth 0,853 "	5,9 " 1,75 "
1,00 "	4,3 "	{ Anfangswerth 0,746 " Endwerth 0,767 "	1,44 " 1,28 "
1,00 "	0,91 "	Anfangswerth 0,173 "	4,37 "

Diese Beobachtungsreihe zeigt deutlich die Wirkung der beiden verfälschenden Ursachen. Denn während auch der kleinste der berechneten Werthe den Widerstand des Elementes um weit über 100 Proc. zu hoch erscheinen lässt, zeigt sich doch auch andererseits die Abnahme des scheinbaren Widerstandes mit anwachsender Stromstärke. Bei einer gewissen Stromstärke nimmt indessen der scheinbare Widerstand wieder zu, wie die letzte Beobachtung zeigt. Aehnliches habe ich an einer grossen Anzahl galvanischer Elemente beobachtet. Es ist aus dem Angeführten wohl ersichtlich, dass es nur in den seltensten Fällen gelingen wird, mit dem besprochenen Verfahren, besonders wenn man den Schliessungswiderstand =  $1\Omega$  macht, für den inneren Widerstand einen Werth zu finden, welcher dem wahren Werth auch nur annähernd entspricht.

**XVI. Graphische Tafel zur Bestimmung der Correction des Barometerstandes, welche bei der Reduction auf  $0^{\circ}$  wegen der Temperatúrausdehnung des Quecksilbers und des Maassstabes nöthig ist;**  
**von R. Mehmk.**

(Hierzu Taf. VII.)

Der Gebrauch numerischer Tafeln mit zwei Eingängen für Functionen zweier Veränderlichen hat immer etwas Lästiges, wenn bei jeder Veränderlichen interpolirt werden muss. Da bei graphischen Tafeln nicht allein diese Interpolationen in Wegfall kommen, sondern auch — mitunter auf kleinerem Raume — eine grössere Uebersichtlichkeit und Anschaulichkeit erzielt werden kann, als bei numerischen Tafeln, so verdienen erstere in zahlreichen Fällen den Vorzug vor letzteren. Ich habe mehrere der Tabellen, welche dem Leitfaden der praktischen Physik von F. Kohlrausch angehängt sind, nach einer neuen Methode in graphische Tafeln umgewandelt und erlaube mir nun, den Physikern eine derartige Tafel<sup>1)</sup> vorzulegen, von welcher man, wie ich hoffe, beim Gebrauch finden wird, dass dieselbe ein weit schnelleres und bequemerer Arbeiten gestattet, als die entsprechende numerische Tafel. Die Grundsätze, nach welchen Tafeln dieser Art construirt werden können, gedenke ich an anderem Orte mitzutheilen.

Die linke Hälfte der Tafel ist den Maassstäben aus Messing, die rechte denjenigen aus Glas gewidmet. Man sieht auf den senkrechten Linien aussen Theilungen für die Barometerstände, innen solche für die Temperaturen. Die Theilungen für die gesuchten Correctionen (die bekanntlich abgezogen werden müssen) befinden sich auf den schiefen Linien. Ist nun z. B. der Barometerstand  $b = 753$  mm, die

1) Ein für denselben Zweck bestimmtes, aber auf ganz anderen Grundsätzen beruhendes Täfelchen findet man in dem ausgezeichneten Werke von Vogler, Anleitung zum Entwerfen graphischer Tafeln, p. 112, Fig. 36, Berlin 1877.

Temperatur  $t = 19^{\circ}$  gegeben und handelt es sich um einen Maassstab aus Messing, so sucht man auf den betreffenden Theilungen der linken Tafelhälfte die jenen Werthen entsprechenden Punkte auf und verbindet sie durch eine gerade Linie. An dem Schnittpunkte der letzteren mit der linksseitigen schiefen Theilung wird man alsdann die gesuchte Correction ablesen können. Sie beträgt in obigem Beispiele 2,32 mm. Natürlich werden diese geraden Linien nicht wirklich gezogen, sondern man benutzt einen Glas- oder Glimmerstreifen, auf dessen Unterseite eine feine Linie eingeritzt ist. Es können beim Einstellen noch Zehntelmillimeter, bez. Zehntelgrade, beim Ablesen Hundertstelmillimeter berücksichtigt werden.

Die zu Grunde gelegten Formeln sind:

Correction bei einem Messingmaassstabe	$-0,0_{,162} \delta t,$
"      "      "      Glasmaassstabe	$-0,0_{,173} \delta t.$
(Ausdehnungscoefficient des Quecksilbers	$0,0_{,181}$
"      "      Messings	$0,0_{,19}$
"      "      Glases	$0,0_{,8}.$

Darmstadt, 10. Juni 1890.

**XVII. Erwiderung auf Hrn. Ostwald's Kritik:  
„Ueber die veränderliche Leitfähigkeit des destil-  
lirten Wassers“; von Emanuel Pfeiffer.**

Unter obigem Titel<sup>1)</sup> veröffentlicht Hr. Ostwald eine Reihe von Bemerkungen, in denen er seine „Erklärung“ der Depressionserscheinungen in der Leitungsfähigkeit reinen Wassers — welche von mir in einer früheren Arbeit<sup>2)</sup> genauer untersucht wurden — vertheidigt und meine Einwände dagegen<sup>3)</sup> zu entkräften sucht. Hierauf erlaube ich mir, Folgendes zu entgegnen.

Ein Passus auf p. 545 meiner eben citirten Arbeit lautet: „Zur Speisung desselben (nämlich des Destillirapparats) wurde bereits destillirtes Wasser, das ich aus einem chemischen Laboratorium bezog, verwendet.“ Mit dieser Bemerkung wird *der grösste Theil der jüngsten Kritik des Hrn. Ostwald gegenstandslos*, wie sich bei Betrachtung der einzelnen Punkte derselben ergibt.

1) Da das Destillat, wenn die Depressionen durch freiwillige Abgabe von Kohlensäure erklärt werden sollen, ca. 30 mg pro Liter Wasser abzugeben hat, so ist hierfür bei Anwendung gewöhnlicher Gebrauchswässer, welche 100 bis 1000 mg halbgebundene und freie Kohlensäure im Liter enthalten, wenigstens die Möglichkeit vorhanden. Gleichwohl möchte ich nebenbei betonen, dass ich der Behauptung des Hrn. Ostwald, der ganze Kohlensäuregehalt des Speisewassers müsse sich bei continuirlichem Betrieb im Destillat vorfinden, nicht beipflichten kann, vielmehr annehme, dass ein Theil, vom Wasser unabsorbirt, aus dem Apparat getrieben wird. Im vorliegenden Falle jedoch war der Betrieb nicht continuirlich und das „Rohmaterial“ bereits destillirtes Wasser, im Durch-

1) Ostwald, Wied. Ann. 40. p. 735. 1890.

2) Pfeiffer, Wied. Ann. 37. p. 539. 1889.

3) Pfeiffer, Wied. Ann. 39. p. 475. 1890.

schnitt von der Leitungsfähigkeit  $\lambda = 3 (\times 10^{-10}$  für  $Hg = 1$ ), d. h. ein bereits sehr reines Wasser. Sollte man selbst bei diesem Gebrauchswasser noch die nöthige Kohlensäuremenge als gegeben annehmen, so erwähne ich, dass dessen — nach Hrn. Ostwald — so bedeutender Kohlensäuregehalt, der ja im Wesentlichen aus freier Kohlensäure bestehen müsste, bei mir schon vor der neuen Destillation zum Entweichen Gelegenheit hatte, indem das Wasser in nicht hermetisch verschlossenen Flaschen mindestens wochen-, ja meist monatelang vor dem Gebrauch in meinem Laboratorium aufgestellt war. Ferner wurde die Destillation stets, wenn auch nicht mit Rücksicht auf die Kohlensäure, so eingerichtet, dass das erste und letzte Viertel der Füllung nicht benutzt, sondern nur die dazwischen liegende Hälfte zur Verwendung aufgefangen wurde. Die Reste von Kohlensäure im Gebrauchswasser waren also im wesentlichen sicher schon vor dem Beginn des Auffangens ausgetrieben. Dass unter solchen Umständen die im Destillat event. vorhandenen Spuren von Kohlensäure zur Erklärung der Depression nicht genügen, ist klar, und muss ich deshalb noch immer behaupten, dass „wenigstens bei meinen Versuchen“ die Ostwald'sche Erklärung nicht richtig sein kann. Auch das reinste destillierte Wasser liefert, nach Ablauf der Depression wieder destillirt, stets wieder Wasser mit ausgeprägter Depression, wovon sich Jeder, der einen Destillirapparat besitzt, sofort überzeugen kann.

2) Als einen Einwand gegen Hrn. Ostwald's Erklärung führte ich die Thatsache an, dass sich in einem mit Fließpapier zugebundenen Gefäß die Depression voll ausbildet, während dieselbe durch hermetischen Verschluss mit eingeriebenem Glasstöpsel völlig hintangehalten wird, auch dann, wenn genügend grosse Lufträume zur Aufnahme der Kohlensäure im Gefäß vorhanden sind. Ich nahm in beiden Fällen zwei 6-Literflaschen, die ich zur Hälfte füllte. Um von der nach Hrn. Ostwald ungefähr zu erwartenden Depression in der geschlossenen Flasche eine Vorstellung zu erhalten, berechnete ich sie mit Zugrundelegung des Henry'schen Gesetzes auf die Hälfte der anderen. Wenn Hrn. Ostwald's Widerlegung darauf beruht, dass er „die unbedingte Geltung

des Absorptionsgesetzes im vorliegenden Falle“ bezweifelt, wiewohl hier doch in Anbetracht der zur Erklärung erforderlichen beträchtlichen Kohlensäuremengen (17 ccm auf 1 l Wasser) von den „letzten Antheilen eines absorbirten Gases“ nicht wohl die Rede sein kann, so ist damit die eigentliche Streitfrage gemieden. Denn auf die genaue Grösse der zu erwartenden Depression kommt es nicht an; in beiden Fällen ist nach Hrn. Ostwald eine Depression zu erwarten, in Wirklichkeit tritt sie nur bei dem offenen Gefäss auf, im geschlossenen steigt sogar die Leitungsfähigkeit etwas, dem bekannten Einfluss der aufgelösten Gefässsubstanz entsprechend. *Mein Einwand ist also nicht widerlegt.* Ich füge noch bei, dass die Depression auch in verschlossenem Gefäss sich sofort andeutet, wenn man den Glasstöpsel nur auf ganz kurze Zeit lüftet, etwa um eine kleine Probe aus dem Gefäss zu entnehmen.

3) Da meinen nächsten Einwand Hr. Ostwald selbst als im Widerspruch mit seiner „Erklärung“ bezeichnet, so kann ich sofort übergehen auf:

4) Die weitere Behauptung des Hrn. Ostwald, dass die Depressionen durch Zugabe einer Basis zum Rohmaterial hintangehalten werden können. Dass 4 g Aetzbaryt zum Binden der in 6 l reinen destillirten Wassers vorhandenen Kohlensäure nicht blos genügen, sondern sogar bedeutend zu viel sind, ist klar, ich nahm nur aus dem Grunde so grosse Mengen, um eventuellen Einwänden zu begegnen. Die gegebenen Zahlen beweisen schlagend, dass genügender Zusatz von Aetzbaryt die Depression nicht zum Verschwinden bringt. Hr. Ostwald stösst sich weiter an dem Satze, dass ich mich durch Anwendung von Curcumapapier von der Anwesenheit freier Basis vor und nach der Destillation überzeugte. In meinem Falle ist dieser Schluss gewiss berechtigt, allein selbst bei gewöhnlichen Verbrauchswässern wäre obiger Schluss richtig gewesen, denn es trat vor und nach der Destillation kräftige Farbenreaction ein, während gelöste Carbonate der alkalischen Erden nur schwach auf Curcumapapier wirken. Die von mir verwandte Sorte zeigt diese schwache Reaction kaum merklich an, ich hätte dazu eines empfindlicheren Präparates bedurft.

5. Hr. Ostwald hat aus den letzten Sätzen meiner ersten Entgegnung entnommen, dass ich über mangelhaftes Functioniren meines Destillirapparates *klage*. Im Gegentheil bin ich mit seinen Leistungen sehr zufrieden; das Wasser, welches er lediglich bei aufmerksamer Bedienung, ohne besondere Vorsichtsmaassregeln, lieferte, ergab Werthe bis herab zu  $\lambda = 0,66$  bei  $10^\circ$ . Zum Vergleich erwähne ich, dass die tiefste von Kohlrausch vor seiner letzten Arbeit<sup>1)</sup> erreichte Zahl  $\lambda = 0,72$  bei  $22^\circ$  betrug, während ihn die letzte, allerdings mit besonderer Sorgfalt und ganz speciellen Anordnungen durchgeführte Arbeit bis herab zu  $\lambda = 0,25$  bei  $12^\circ$  führte. Mein Apparat ist so gebaut, dass er mindestens ebenso gut, wie jeder andere Destillirapparat gewöhnlicher Construction „das Mitreissen von Flüssigkeitströpfchen“ hinten hält. Letzteres scheint Hr. Ostwald aus meiner Angabe gefolgert zu haben, dass bei der zweiten Destillation<sup>2)</sup>, bei welcher 4 g Aetzbaryt zugesetzt wurden, das Destillat den Werth  $\lambda = 9$  besass. Wenn ich dies als sehr unrein bezeichnete, so ist dies natürlich nur relativ zu dem sonst vorzüglichen Wasser des Destillirapparates gemeint; es ist immer noch so rein, dass es zu den weitaus meisten Zwecken völlig genügend wäre. Zum Vergleich füge ich an, dass für die Münchener Wasserleitung sich der Werth  $\lambda = 360$  ergibt, sodass obiges „sehr unreine“ Wasser dem letzteren gegenüber ungefähr 40 Mal reiner ist. Ich halte es auch beim besten Destillirapparat nicht für auffallend, wenn die Reinheit des Destillates mit der Reinheit des Gebrauchswassers wächst; ohne gleich zu mitgerissenen Flüssigkeitströpfchen seine Zuflucht zu nehmen, ist es denkbar, dass im aufsteigenden Dampfstrome neben den kleinsten Theilchen des Wassers auch solche der Verunreinigungen mitgeführt werden und hängt dann die schwankende Reinheit des Destillates mit der Thatsache der Destillation und nicht mit Constructionsfehlern des Apparates zusammen. Die Verunreinigung des Gebrauchswassers war aber bei der zweiten Destillation schon sehr bedeutend. Der

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 24. p. 43. 1885.

2) Pfeiffer, l. c. p. 479.

nur relativ gemeinten Unreinheit des Destillates entsprechend, ist dann auch das „Reinigen“ meines Destillirapparats aufzufassen.

Durch die Ostwald'sche Erklärung sind also meine Einwände nicht widerlegt.

München, im October 1890.

### XVIII. *Erste Darstellung des künstlichen Ultramarins; von F. Wolf.*

*Das künstliche Ultramarin* wurde nach den bisherigen Angaben der Fachliteratur 1822 von Genelin erfunden und 1828 von Guimet zuerst in grösseren Mengen gewonnen. Die Acten der Königl. sächs. Porzellanmanufaktur zu Meissen lassen aber zweifellos ersehen, wie in Nr. 107 der „Wissenschaftlichen Beilage der Leipziger Zeitung“ von mir ausgeführt ist, dass dem Arcanisten genannter Fabrik, Friedrich August Köttig, das Verdienst gebührt, künstliches Ultramarin im Jahre 1828 selbständig erfunden und unabhängig von Guimet in demselben Jahre ein Verfahren ausfindig gemacht zu haben, nach welchem sich die Herstellung der Farbe im grossen betreiben liess. Anfang 1829 wurde die Ultramarinfabrik der Porzellanmanufaktur eröffnet, welche daher als die älteste in Deutschland zu gelten hat. Köttig erfand die Farbe bei Versuchen über Erlangung einer bleifreien Glasur für irdene Geschirre, welche er im Auftrage des Ministeriums anzustellen hatte. Köttig's Verdienste mussten den Fachschriftstellern unbekannt bleiben, weil das Herstellungsverfahren der Farbe als Eigenthum und Geheimniss der Fabrik galt und die Farbe ausserdem laut Königl. Verordnung „künstliches Lasursteinblau“ heissen musste, um einer Verwechselung mit dem aus Kobalterzen bereiteten „sächsischen Ultramarin“ vorzubeugen.

Meissen, im October 1890.



**XIX. Nachtrag zu der Abhandlung:  
Ueber die Ausbildungszeit der electromotorischen  
Kraft Quecksilber|Electrolyt; von F. Paschen.**

Die in der bez. Abhandlung (s. p. 801) aus den Beobachtungen berechneten Werthe der Ladungsfuction  $f_{(e)}$  selber hängen wesentlich ab von der Gültigkeit der Annahme über die mittlere Ladung. Setzte diese sich in anderer Weise aus den Elementarladungen zusammen, so würden die Formeln und damit die Werthe von  $f_{(e)}$  andere. Sie bleiben aber nur dann mit der Erfahrung in Uebereinstimmung, wenn sie die mittlere Ladung als eindeutige Function von  $r$  ergaben.

Ich habe in folgender Weise versucht, die bezeichnete Annahme unter ähnlichen Verhältnissen, für welche sie gelten soll, zu controliren: Seien  $S_1$  und  $S_2$  zwei in den gleichen Electrolyten ganz eintauchende Quecksilberstrahle,  $F_1$  und  $F_2$  die Grössen ihrer benetzten Flächen ( $F = 2r \cdot l \cdot \pi$ ;  $r = \text{Rad.}$ ,  $l = \text{Länge bis zum Zerreissspunkt}$ )  $e_1$  und  $e_2$  ihre Ladungen. Nach metallischer Verbindung der zwei Strahle müsste ihre mittlere Ladung  $e$  dann nach unserer Annahme sein:

$$e = \frac{F_1 \cdot e_1 + F_2 \cdot e_2}{F_1 + F_2}.$$

Die in HCl-Lösungen erhaltenen Resultate sind:

Nr.	$\frac{1}{\pi} F_1 \text{ mm}^2$	$e_1 \text{ Dan.}$	$\frac{1}{\pi} F_2 \text{ mm}^2$	$e_2 \text{ Dan.}$	$e \text{ Dan.}$	
					beob.	ber.
1	0,249	0,2582	0,429	0,2618	0,2582	0,2586
2	0,100	0,2058	0,422	0,2631	0,2474	0,2521
3	0,378	0,2827	0,420	0,2715	0,2748	0,2768
4	0,175	0,2052	0,083	0,1584	0,1851	0,1901
5	0,426	0,2124	0,049	0,1416	0,1883	0,2052

Die beobachteten mittleren Ladungen  $e$  sind sämmtlich etwas kleiner als die berechneten.

Bei diesen Beobachtungen stört eine nicht zu umgehende Fehlerquelle; die Länge des Strahles ist mit bedingt durch die Oberflächenspannung seiner Grenzfläche, welche nach

Lippmann mit der hier herrschenden electrischen Differenz variirt. Polarisirt man diese Strahlen, so verlängern oder verkürzen sie sich momentan und in regelmässiger Weise, je nach der Grösse ihrer Ladung, den capillarelectrischen Eigenschaften ihrer Trennungsfläche und der Grösse und Richtung der polarisirenden Kraft. Soweit ich dieses Verhalten untersucht habe (in Lösungen von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HCl}$ ), scheint es in der zu erwartenden Weise einzutreten. In concentrirter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist der Strahl *cet. par.* fast doppelt so lang, wenn er mit der grossen Fläche des abgeflossenen Quecksilbers verbunden wird, als wenn er zur Ladungslosigkeit polarisirt ist. Die Erscheinungen zeigen sich auch in Lösungen, wo das Capillarelectrometer versagt (z. B.  $\text{ZnSO}_4$ ). Der isolirte Strahl gibt durch seine Länge die seiner Ladung entsprechende Oberflächenspannung selber an.

Verbindet man nun, wie oben beschrieben, zwei Strahlen von verschiedenen Ladungen, so entsteht zwischen ihnen ein localer Polarisationsstrom, der ihre Längen modificirt und dadurch die Genauigkeit der obigen Messungen beeinträchtigt.

## Namenregister zum Jahrgang 1890.

### A.

- Ångström, K., Absorption der Wärmestrahlen durch die Atmosphäre **39**, 267. — Strahlung der Sonne **39**, 294.  
Argyropoulos, T., Oscillationen eines weissglühenden Platindrahtes durch Stromunterbrechungen **41**, 503.  
Arons, L., Elektrisch polarisirte Platinspiegel **41**, 473.  
Auerbach, F., Luftverdünnung bei den Kolbenluftpumpen **41**, 364.

### B.

- Bender, C., Brechungsexponenten normaler Salzlösungen **39**, 89.  
Bindel, K., Uebersättigte Salzlösungen **40**, 370.  
Blasius, E., Verdampfung **40**, 691. — Geometrische Krystallographie **41**, 538.  
du Bois, H. E. J. G., Kerr's magnetooptisches Phänomen **39**, 25.  
du Bois, H. E. J. G., u. H. Rubens, Brechung und Dispersion des Lichtes in Metallen **41**, 507.  
Boltzmann, L., Hertz'sche Versuche **40**, 399.  
Braun, F., Deformationsströme **39**, 159. — Tropfelektroden **41**, 448. — Comparator **41**, 627.

### C.

- Christiansen, C., Atmolytische Strömung der Gase **41**, 565.  
Classen, H., Funken zu den Hertz'schen Versuchen **39**, 647. 648.  
Cohn, E., Systematik der Electricitätslehre **40**, 625.  
Cohn, P., Nachwirkungsänderungen des Widerstandes hartgezogener Drähte **41**, 71.

### D.

- Donle, W., Dielectricitätsconstanten **40**, 307. — Quermagnetisirung dünner Stahlplatten **41**, 288.  
Drude, P., Optische Constanten der Metalle **39**, 481. — Absorptionscoefficienten von Krystallen **40**, 665. — Stehende Lichtwellen und Schwingungsrichtung polarisirten Lichtes **41**, 154. — Reflexion und Brechung von Schallwellen **41**, 759.

### E.

- Ebert, H., Spectrum des Zodiakallichtes **41**, 339. — Schlammvulkane und Mondringgebirge **41**, 351.  
Edler, J., Strahlung und Absorption der Wärme durch Glimmerplatten **40**, 531.  
Eichhorn, A., Vocalsirene **39**, 148.  
Eichhorn, W., Wärmeleitung der Gase **40**, 697.  
Elsas, A., Electricische Wellen **41**, 833.  
Elster, J., und H. Geitel, Ozonbildung an glühenden Platinflächen und Leitungsvermögen ozonisirter Luft **39**, 921. — Hemmender Einfluss des Magnetismus auf Entladungen **39**, 332. **41**, 166. — Natriumamalgam bei electrischen Versuchen **41**, 162.

### F.

- Feussner, K., Normalwiderstände **40**, 139.  
Fromme, C., Polarisation von Platinelektroden in Schwefelsäure **39**, 187.

### G.

- Galitzine, B., Dalton'sches Gesetz **41**, 588. 770.

- Geitel, H., s. J. Elster.  
 Gill, J., Wärmewirkungen des Stromes 40, 115.  
 Gockel, A., Veränderlichkeit der electromotorischen Kraft mit der Temperatur 40, 450.  
 Graetz, L., Electricitätsleitung fester und geschmolzener Salze 40, 18.  
 Gross, G., Diffusion der Gase 40, 424.  
 Gruner, P., Homogenität des Stahles 41, 334.

## H.

- Hallwachs, W., Lichtelectrische Erregung 40, 332. 338. 343.  
 Hankel, W. G., Galvanische Kette 39, 369.  
 v. Helmholtz, H., Energie der Wogen und des Windes 41, 641.  
 v. Helmholtz, R., u. F. Richarz, Dampfstrahl und Dissociation der Gase 40, 161.  
 Hertz, H., Grundgleichungen der Electrodynamik für ruhende Körper 40, 577. — Grundgleichungen der Electrodynamik für bewegte Körper 41, 369.  
 Heydweiller, A., Durchgang der Electricität durch Gase. Entladungspotentialgefälle 40, 464. — Funkenentladung des Inductori-ums 40, 727. — Ausmessung langer Drahtspulen 41, 876.  
 Himstedt, F., Electrodynamische Wirkung bewegter Dielectrica 40, 720. — Messung starker galvanischer Ströme 41, 871.

## K.

- Kalischer, S., Telephon und permanenter Magnetismus 41, 484. — Ausbreitung des Schalles 41, 756.  
 Kayser, H., u. C. Runge, Spectren der Alkalien 41, 802.  
 Koláček, F., Electromagnetische Lichttheorie 39, 236. — Aërodynamische Gleichungen und erster Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie 41, 151.  
 König, R., in Paris. Stöße und Stosstöne 39, 395. — Klänge mit ungleichförmigen Wellen 39, 403.  
 v. Kowalski, J., Elasticität und Festigkeit des Glases bei höheren Temperaturen 39, 155.

## L.

- Lecher, E., Electriche Resonanzerscheinungen 41, 850.  
 Lehmann, O., Tropfbarflüssige Krystalle 40, 401. — Krystallinische Flüssigkeiten 41, 525.  
 Lenard, Ph., Leitungswiderstand von Wismuthdraht im Magnetfelde 39, 619.  
 v. Lepel, F., Gleitende Funken 39, 361.  
 Liebisch, Th., Thermoelectrische Ströme in Krystallen 39, 390.  
 Lobach, W., Anomale Rotationsdispersion in Eisen, Kobalt und Nickel 39, 347.  
 Lommel, E., Curven gleicher Lichtstärke in doppelbrechenden Krystallen 39, 258. — Ultrarother Spectrum 40, 681. — Ultrarother Gitterspectrum 40, 687. — Selbstschatten einer Flamme 41, 135.

## M.

- Mach, E., u. L. Mach, Interferenz der Schallwellen 41, 140.  
 Mach, E., u. P. Salcher, Luftstrahlen 41, 144.  
 Mehmkke, R., Correction des Barometerstandes 41, 892.  
 Merczyng, H., Bewegung von Flüssigkeiten in weiten Röhren 39, 312.  
 de Metz, G., Compressibilität der Oele und Colloide 41, 663.  
 Meyer, G., Electromotorische Kräfte zwischen Glas und Amalgamen 40, 244.  
 Meyer, O. E., Gebirgsmagnetometer 40, 489.  
 Molenbroek, P., Green'scher Satz 40, 157.  
 Muraoka, H., Electricischer Rückstand 40, 329.

## N.

- Neesen, F., Verdampfungs-calorimeter 39, 131.  
 Negbaur, W., Drehungsmomente um eine verticale Axe 41, 631.  
 Neumann, G., s. F. Streintz.

## O.

- Oberbeck, A., Oberfläche bewegter Flüssigkeit 39, 555.

- v. Oettingen, A. J., Funkenentladungen des Inductoriums in Luft 40, 74. — Oscillatorische Entladung 40, 83.  
Ostwald, W., Leitfähigkeit des destillierten Wassers 40, 735.

P.

- Paschen, F., Oberflächenspannung bei Polarisation von Quecksilber in Electrolyten 39, 43. 40, 36. — Tropflectroden 41, 42. — Electromotorische Kräfte an der Grenzfläche von verschiedenen concentrirten Salzlösungen 41, 177. — Metallcontactpotentialdifferenz 41, 186. — Electromotorische Kraft Quecksilber | Electrolyt 41, 801. 899.  
Passavant, H., Siemens'sche Quecksilbereinheit 40, 505.  
Pfeiffer, E., Veränderlichkeit frisch zubereiteter Flüssigkeiten 39, 475. — Leitfähigkeit des destillierten Wassers 41, 894.  
Planck, M., Electricitäts- und Wärmeerregung in Electrolyten 39, 161. — Potentialdifferenz zwischen verdünnten Lösungen 40, 561.  
Plessner, P., Magnetismus der Salze 39, 336.  
Pockels, F., Doppelbrechung durch Druck 39, 440.

R.

- Richarz, F., Polarisation von Platinelectroden in Schwefelsäure 39, 67. 201. s. auch R. v. Helmholtz.  
Riecke, E., Pyroelectricität des Turmalins 40, 264.  
Righi, A., Lichtelectrische Erregung 41, 505.  
Ritter, A., Adiabatische Zustandsänderungen 40, 356.  
Ritter, R., Hertz'sche Versuche 40, 53. s. auch H. Rubens.  
Röntgen, W. C., Electricische Eigenschaften des Quarzes (Fortsetzung) 39, 16. — Electrodynamische Wirkung bewegter Dielectrica 40, 93. — Vorlesungsversuche 40, 109. — Oelschichten auf Wasser 41, 321.  
Rubens, H., s. H. E. J. G. du Bois.  
Rubens, H., u. R. Ritter, Drahtgitter und electricische Schwingungen 40, 55.  
Runge, C., s. H. Kayser.

S.

- Sahulka, J., Mechanisches Wärmeäquivalent 41, 748.  
Salcher, P., s. E. Mach.  
Schiller, N., Zustandsgleichung für Gase 40, 149.  
Seyffart, Rotationsdispersion circular polarisirender Substanzen 41, 113.  
Sohncke, L., Dicke eines Oeltropfens auf Wasser 40, 345.  
Stefan, J., Electricische Schwingungen 41, 400. — Oscillatorische Entladung 41, 421. — Verdampfung und Auflösung 41, 725.  
Stradling, G., Elasticitätsmodul 41, 330.  
Streintz, F., u. G. Neumann, Secundärelement 41, 97.

T.

- Tegetmeier, F., Electrolytische Leitung des Glases und Bergkrystalls 41, 18.  
Trötsch, J., Einfluss des Krystallwassers auf die electricische Leitungsfähigkeit von Salzlösungen 41, 259.  
Tumlirz, O., Flüssigkeitsreibung 40, 146.

U.

- Uppenborn, F., Widerstand einer galvanischen Säule 41, 889.

V.

- Voigt, W., Elasticitätsconstanten für Kalkspath 39, 412. — Gleitflächen des Kalkspaths 39, 432. — Elastiche Symmetrie des Dolomits 40, 642. — Zusammenklang zweier einfacher Töne 40, 652. — Elasticitätsconstanten des Turmalins 41, 712.

W.

- Waitz, K., Wellenlängen electrischer Schwingungen 41, 435.  
Walter, B., Polarität des Lichtes bei den Talbot'schen Linien 39, 97. 320.  
Wangerin, A., Newton'sche Ringe 40, 738.

- Warburg, E., Einführung von Natriummetall in Geissler'sche Röhren und Kathodengefälle bei Glimmentladung 40, 1. — Galvanische Polarisation 41, 1.
- Wesendonck, K., Spitzenentladungen 39, 577. — Büschelentladungen 40, 481. — Kathodenwiderstand 41, 463.
- Wiechert, E., Electrodynamische Wellen 40, 640.
- Wiedeburg, O., Hydrodiffusion 41, 675.
- Wiedemann, E., Brennspiegel 39, 110. — Inhalt eines Gefäßes nach Al Khāzini und Roger Baco 39, 319. — Lehre vom Sehen 39, 470. — Sehen durch eine Kugel 39, 565. — Farbe des Jodes, Fluorescirende Dämpfe 41, 299.
- Wiener, O., Stehende Lichtwellen und Schwingungsrichtung des polarisirten Lichtes 40, 203.
- Winkelmann, A., Zusammensetzung des Dampfes aus Flüssigkeitsgemischen 39, 1. — Anomale Dispersion gefärbter Gläser 40, 661. — Dielectricitätsconstanten 40, 732.
- Wirtz, K., Wasserdampfc calorimeter 40, 438.
- Wolf, F., Künstlicher Ultramarin 41, 898.

## Z.

- Zehnder, L., Dehnung, Torsion und magnetisches Moment 41, 210.

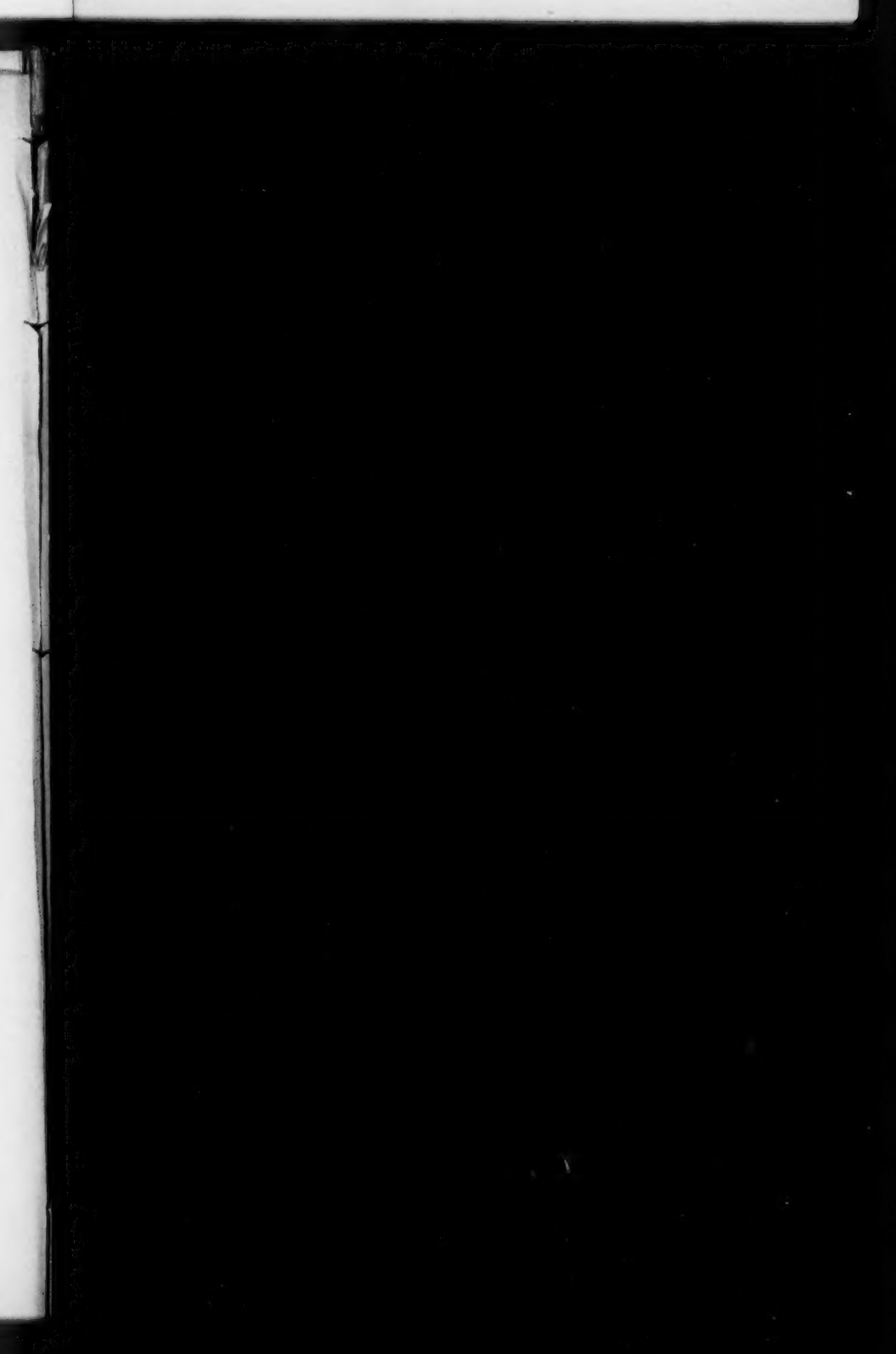
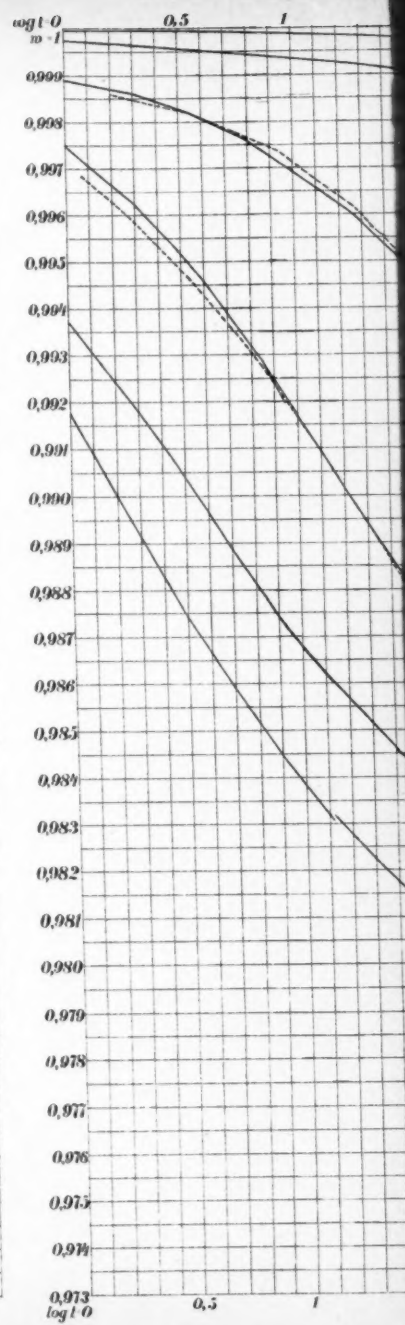
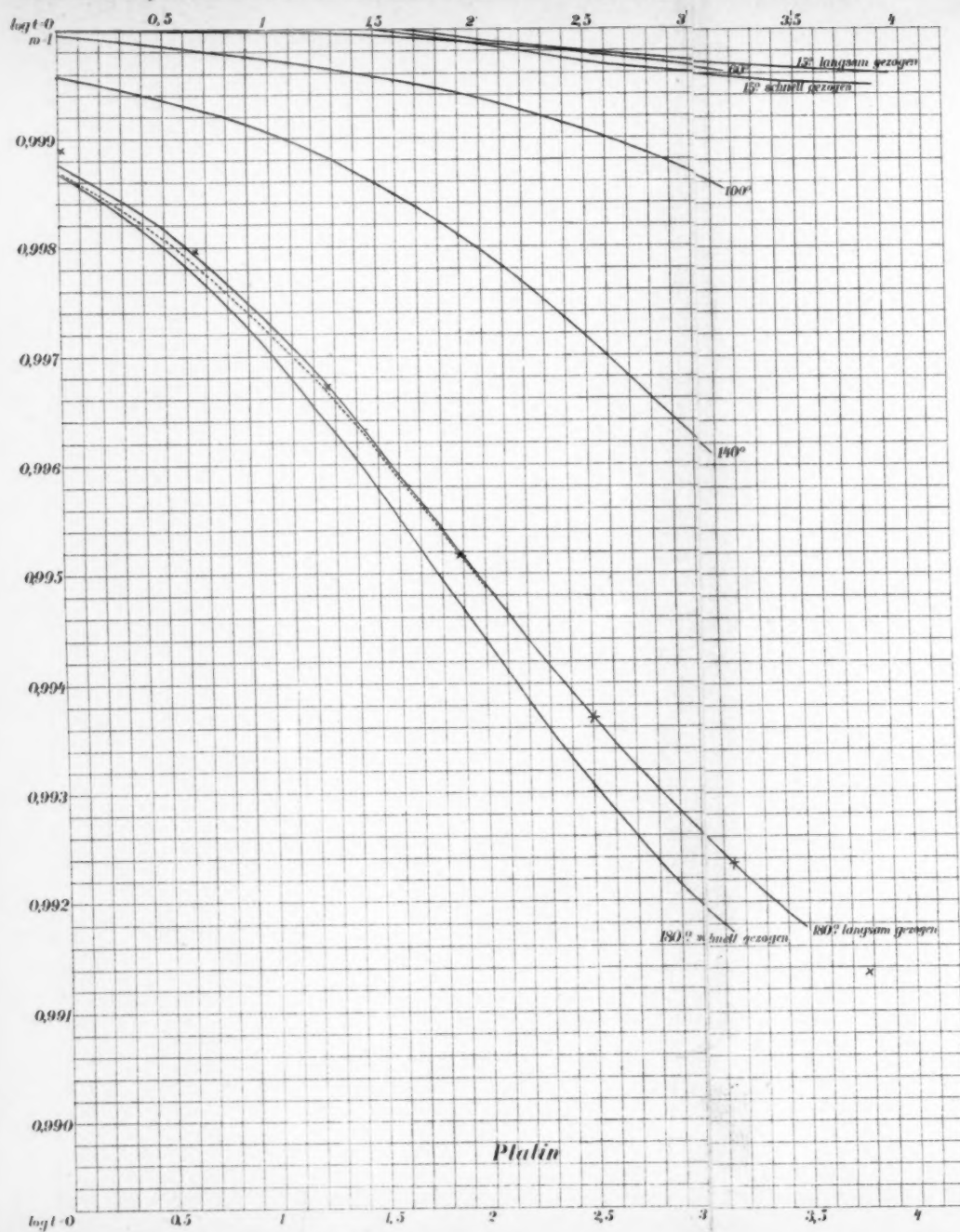


Fig. 1.

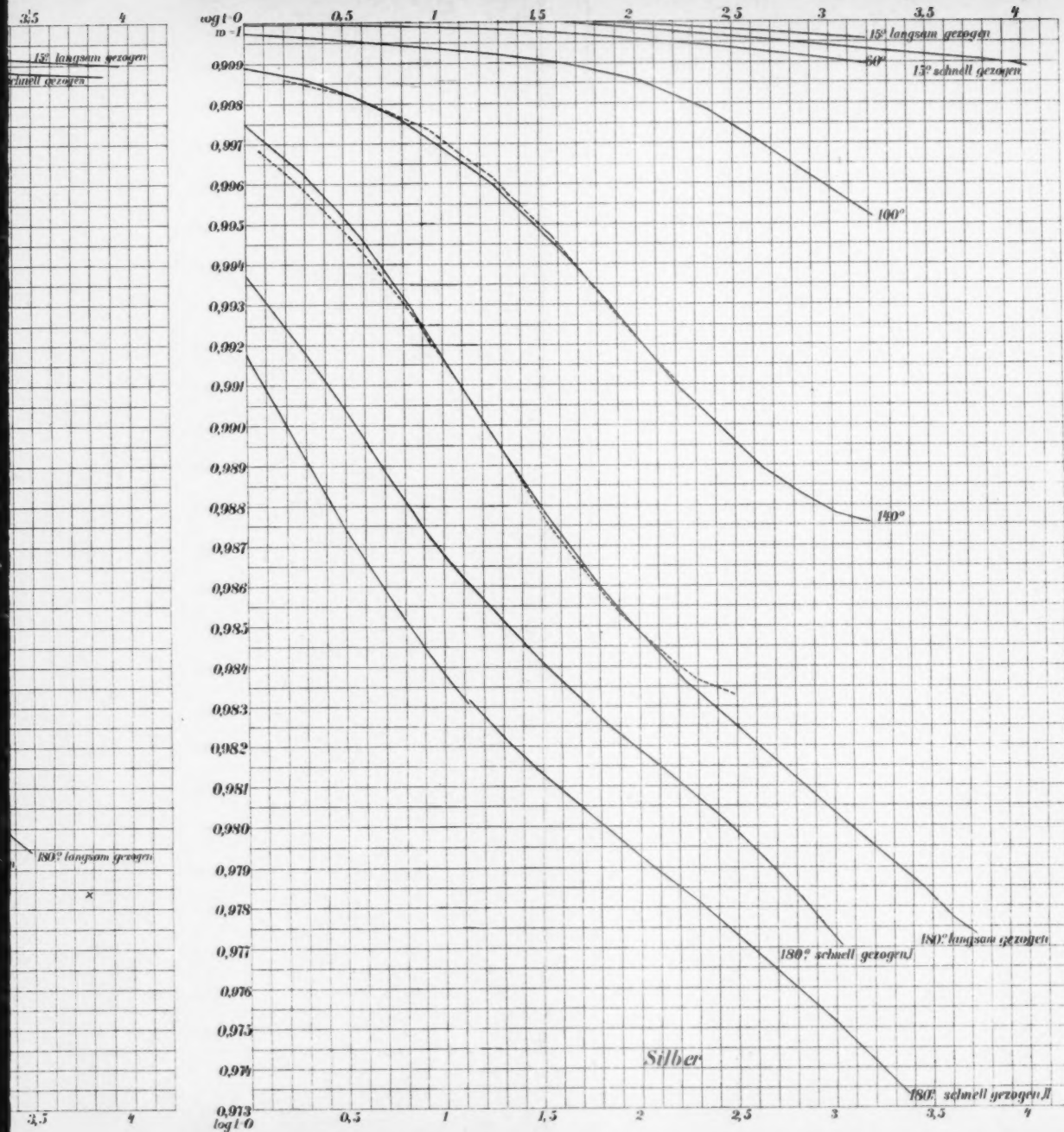


Cohn. Fig. 1-2.



Fig. 2.

Taf. I



Cohn. Fig. 1-2.

Fig. 1.  $\frac{1}{12}$  nat. Gröfse.

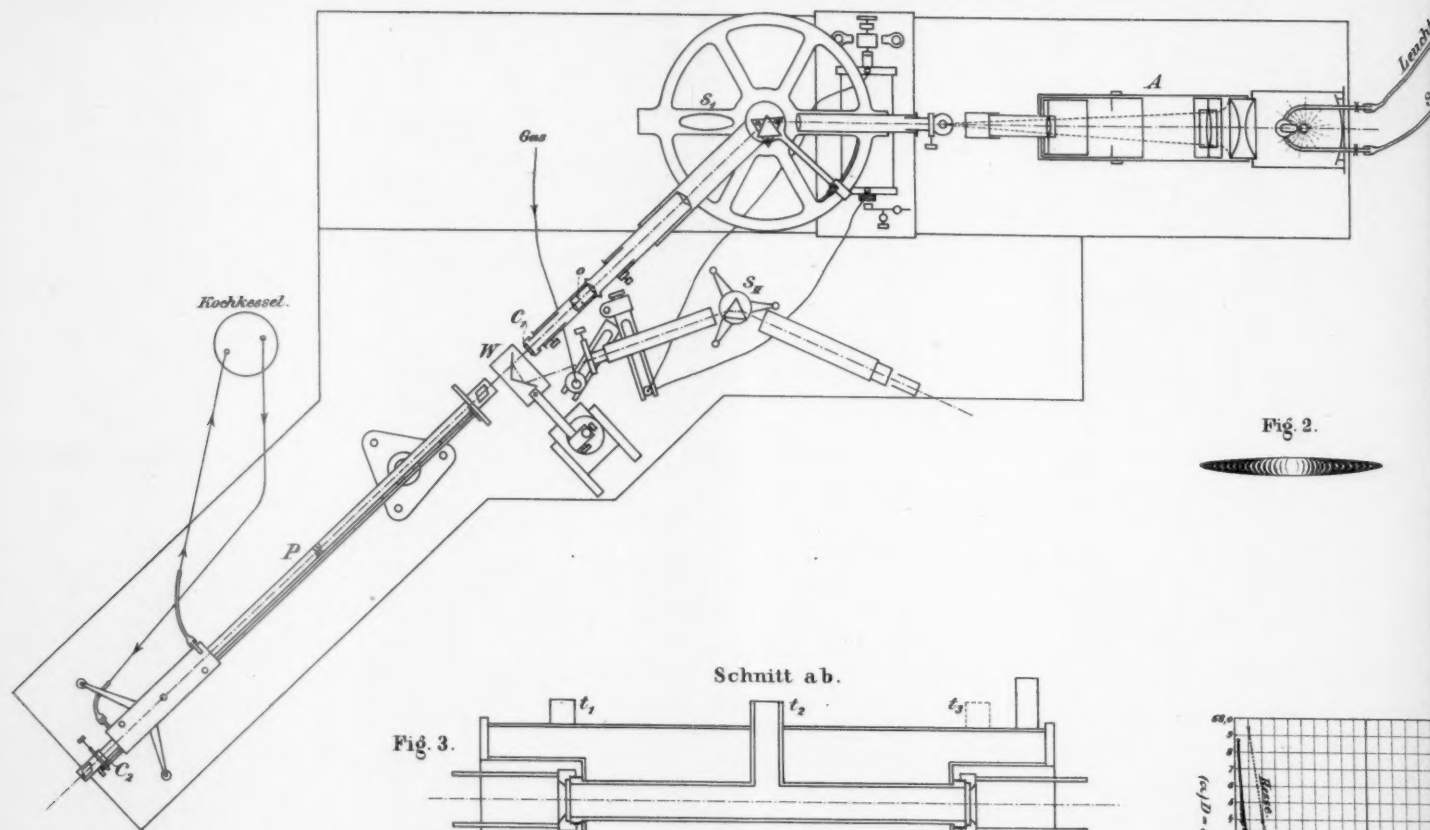
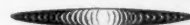
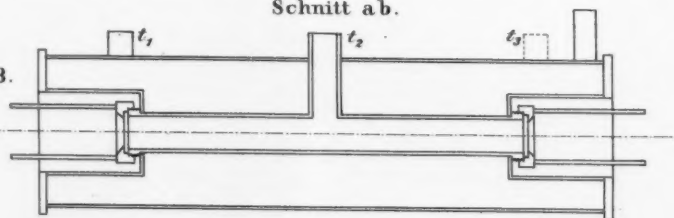


Fig. 2.



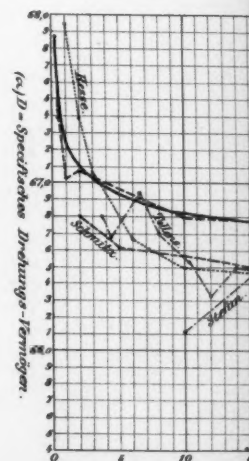
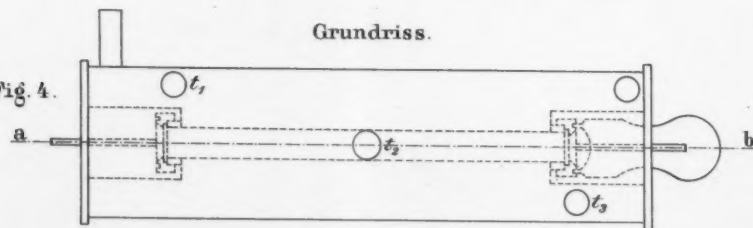
Schnitt a b.

Fig. 3.



Grundriss.

Fig. 4.



g. 1.  $\frac{1}{12}$  nat. Gröfse.

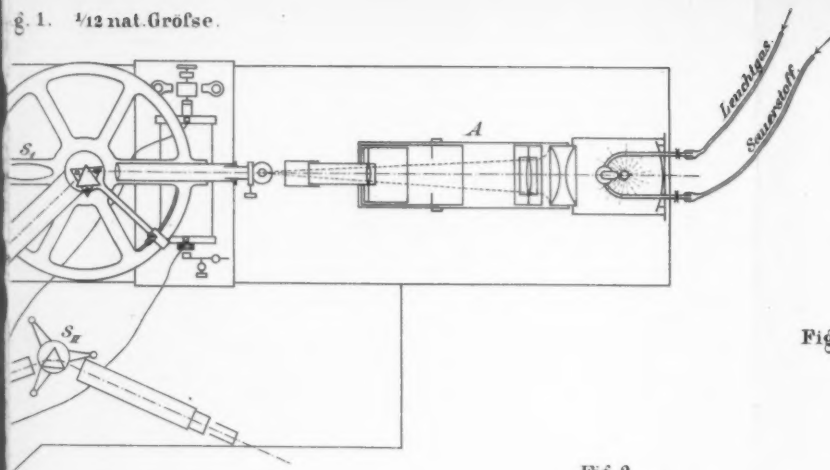
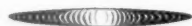
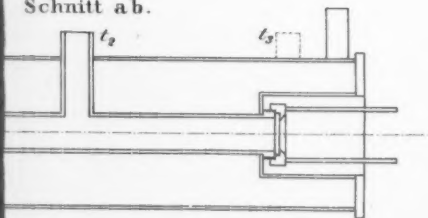


Fig. 2.



Schnitt a b.



Grundriss.

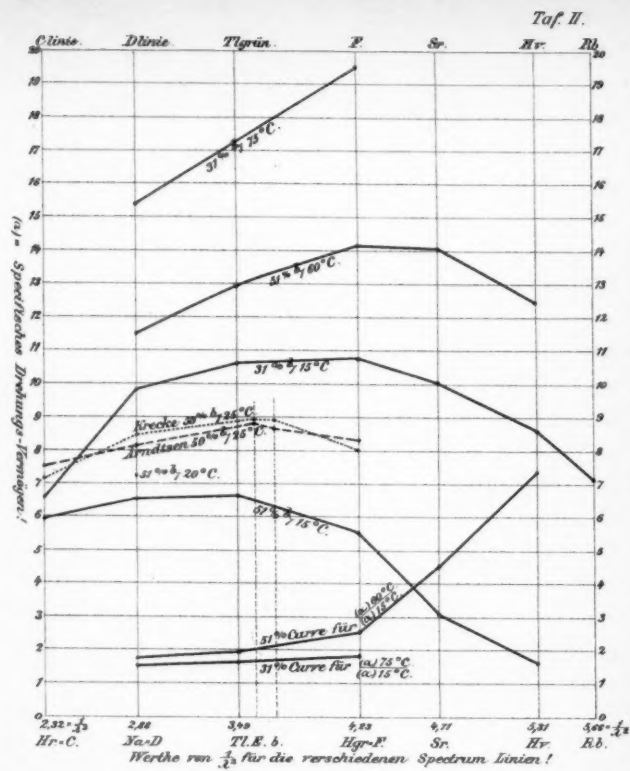
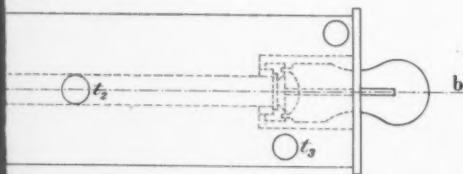
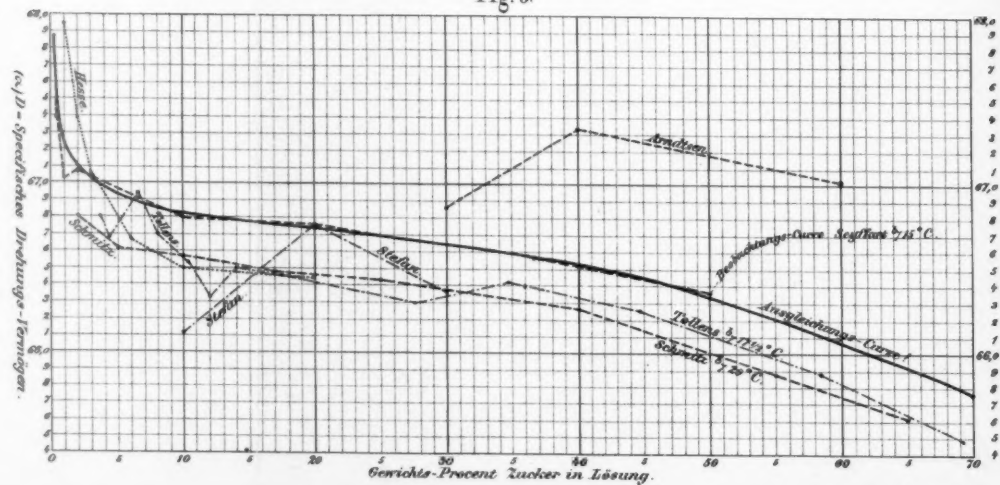
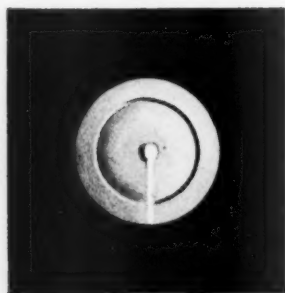


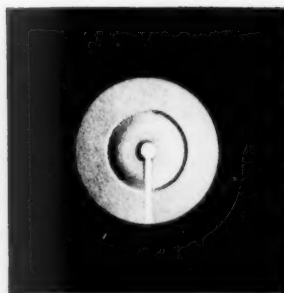
Fig. 5.



Autogr. Anst. von Alfr. Müller, Leipzig. R.



1



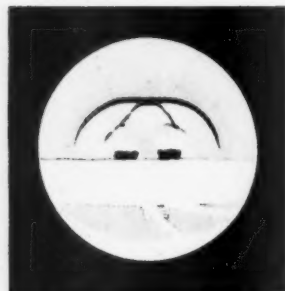
2



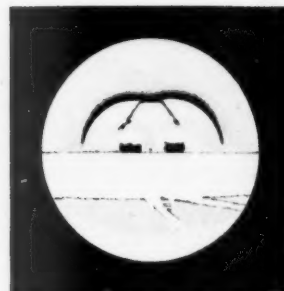
3



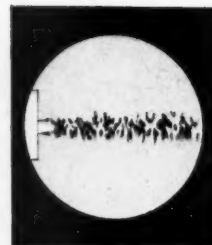
4



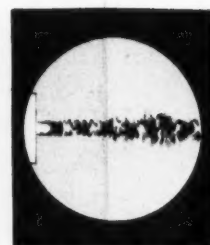
5



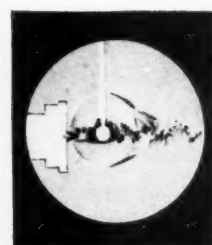
6



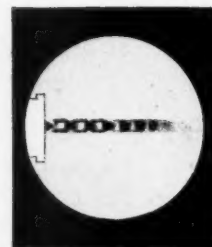
7



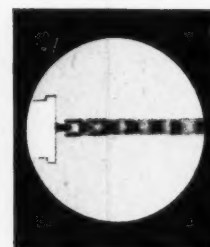
8



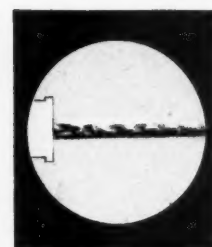
9



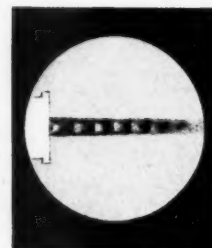
10



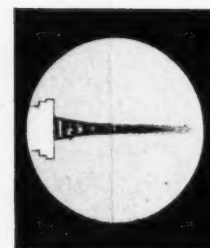
11



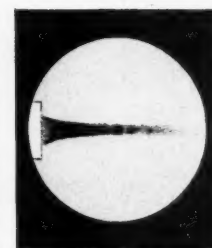
12



13



14



15

E. Mach und L. Mach, Fig. 1-6. E. Mach und Salcher, Fig. 7-15.



Fig. 9. G-Curven.

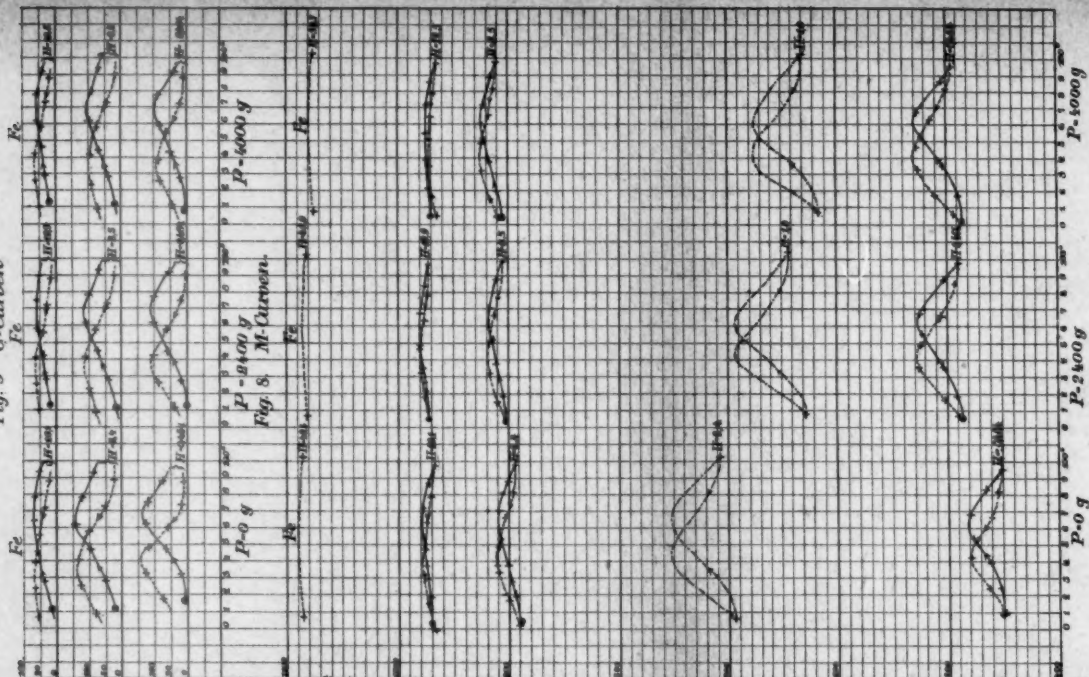


Fig. 7. G-Curven.

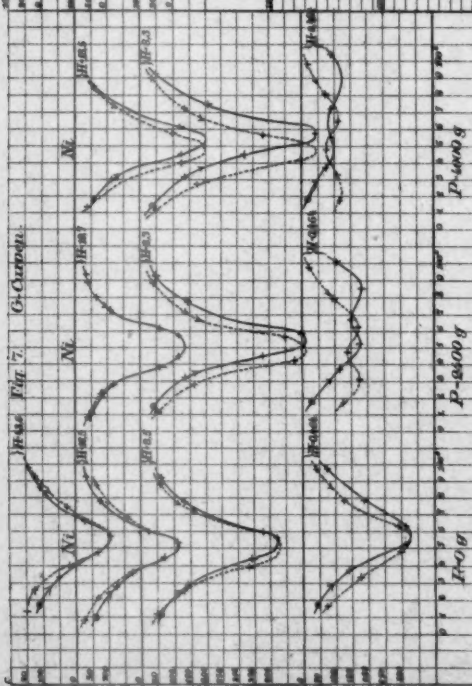
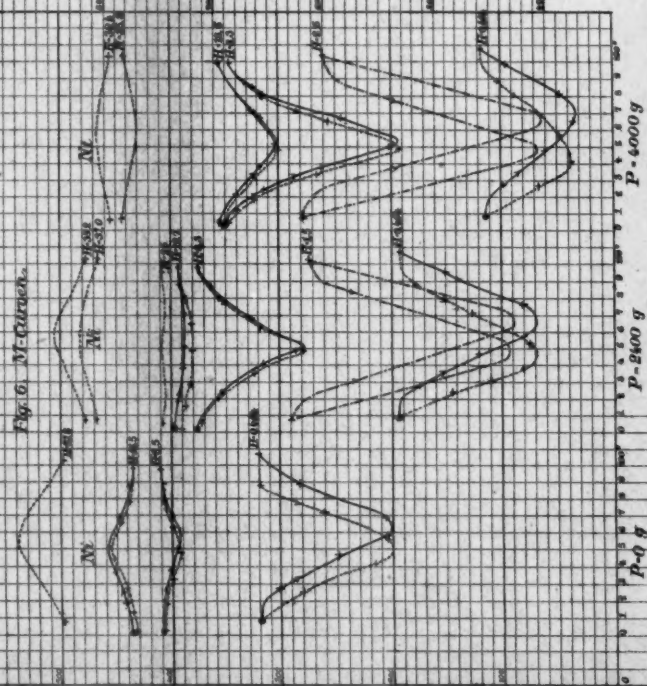


Fig. 6. M-Curven.



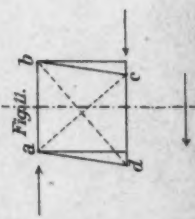
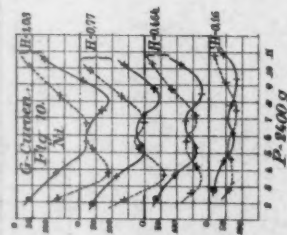
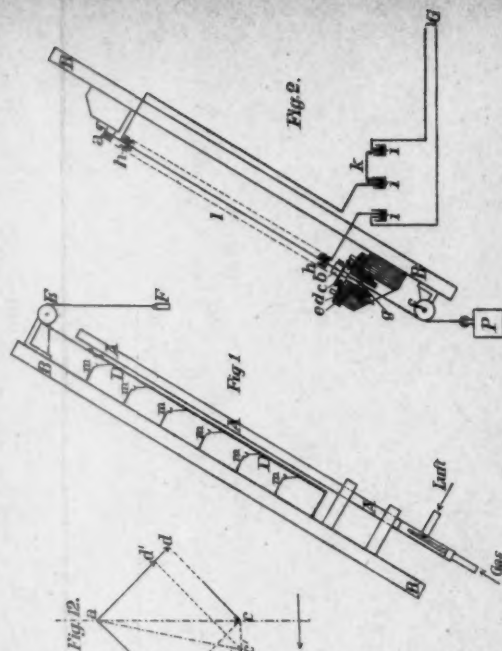
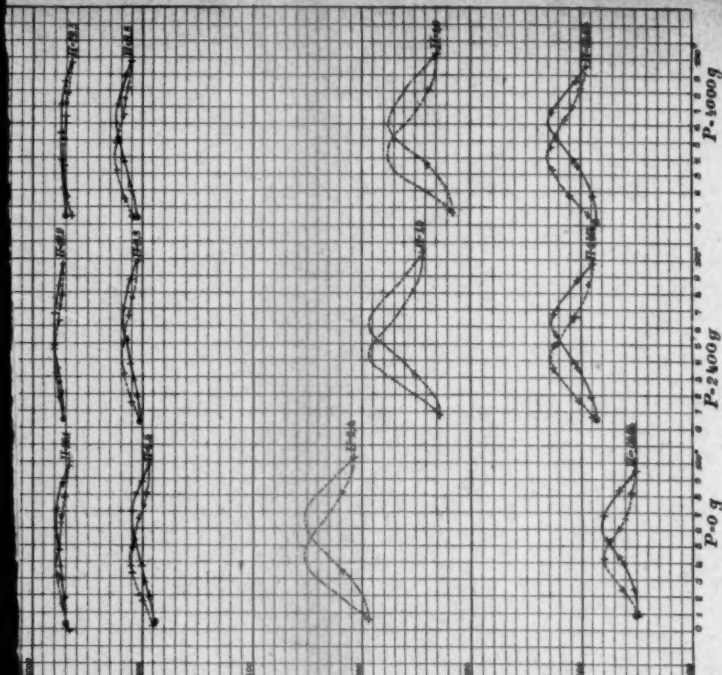
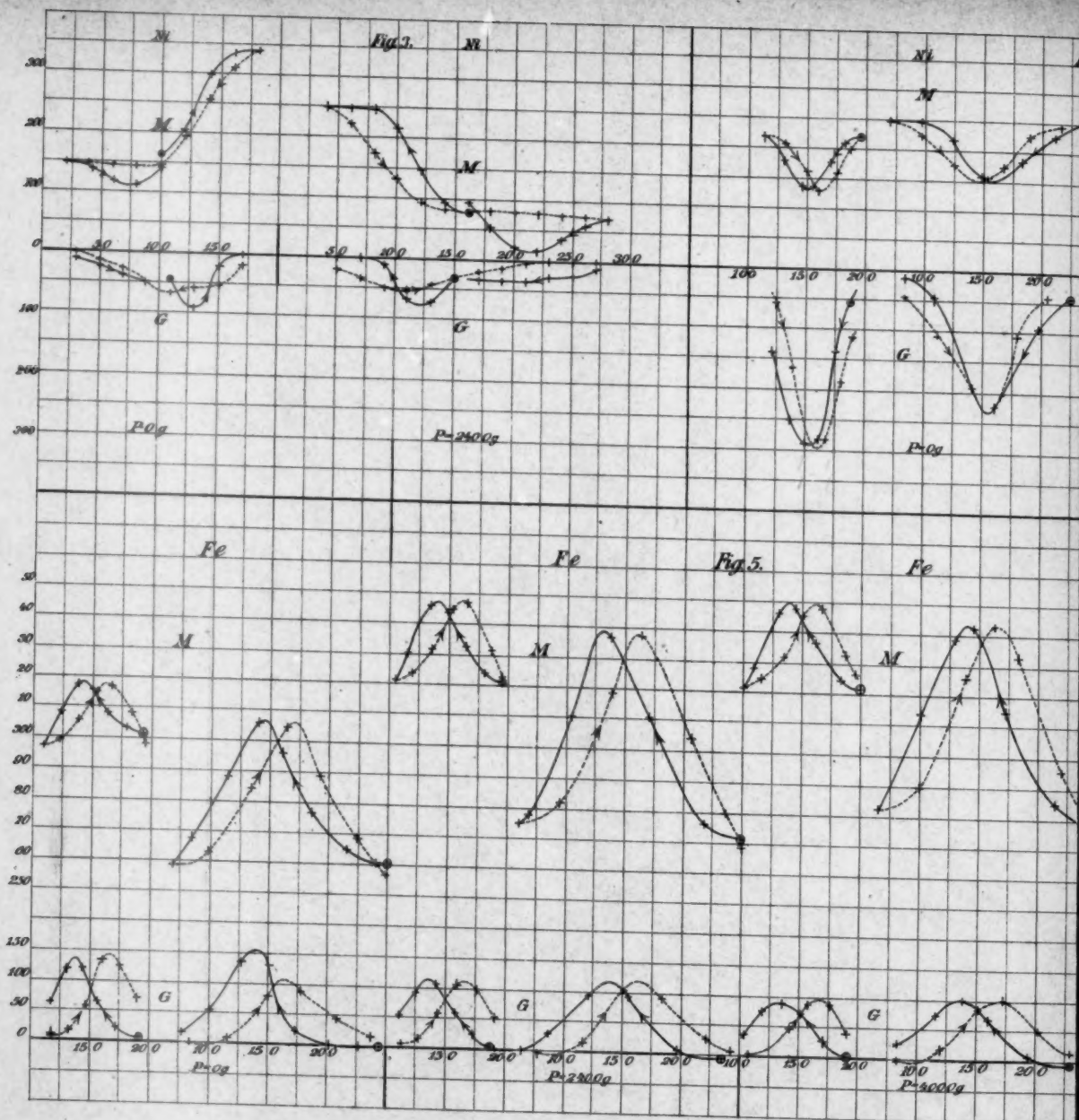
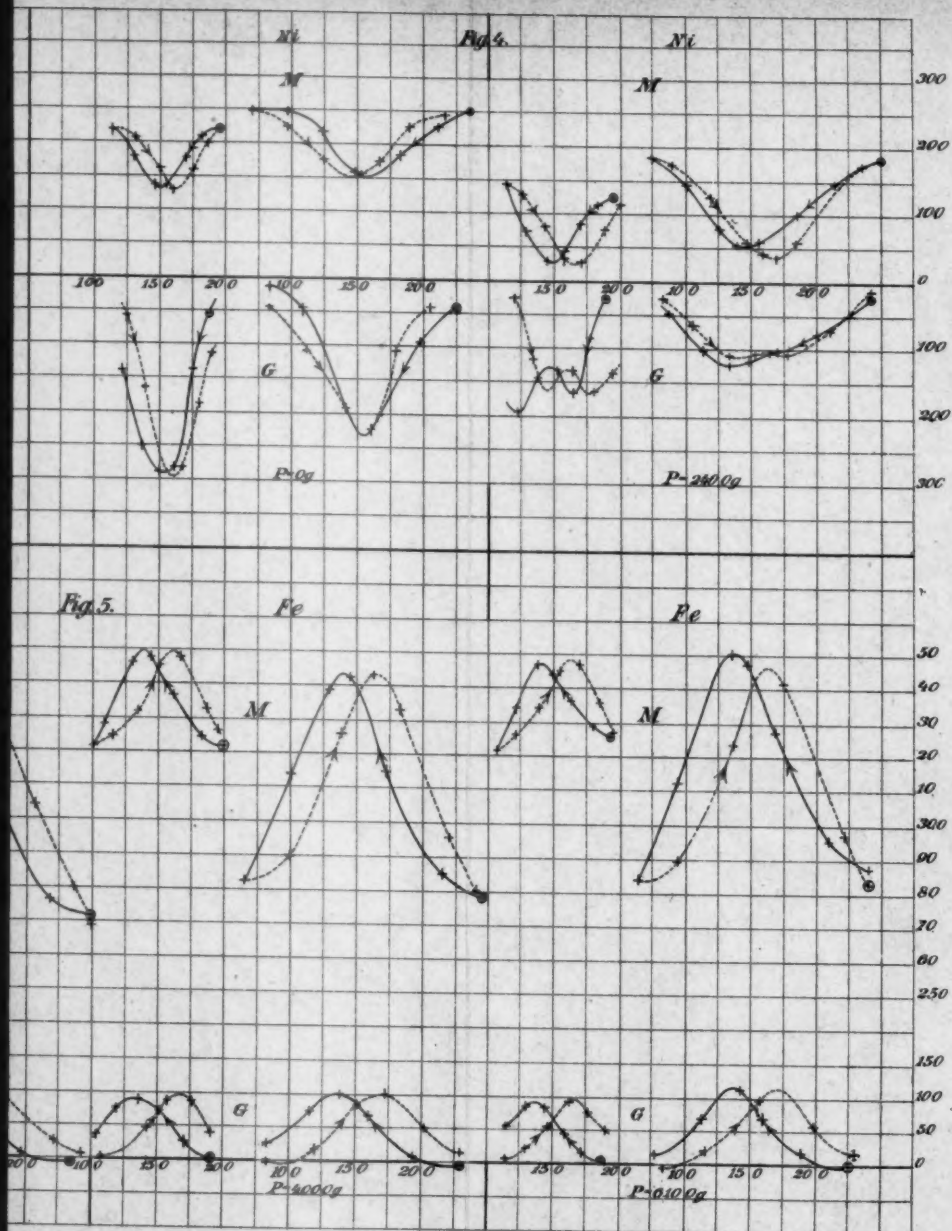


Fig. 6. M-Gallen.



L. Zehnder.





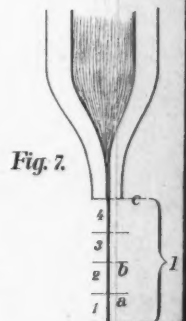
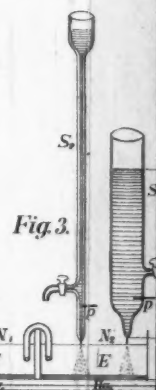
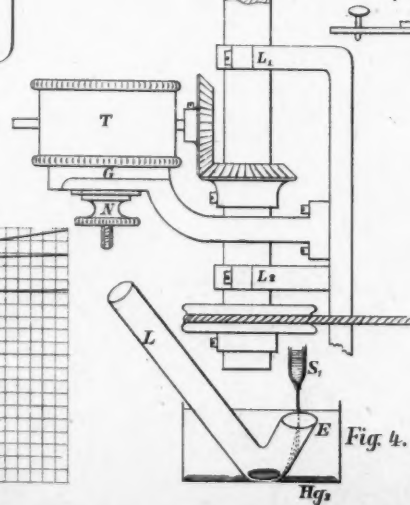
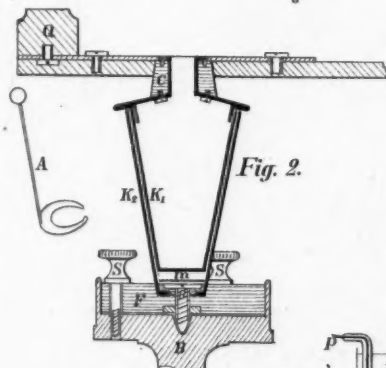
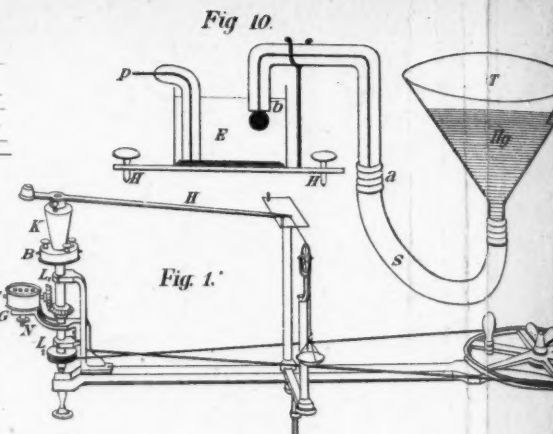
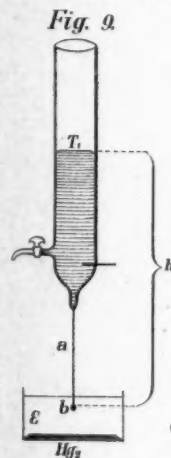
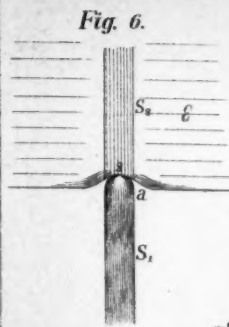
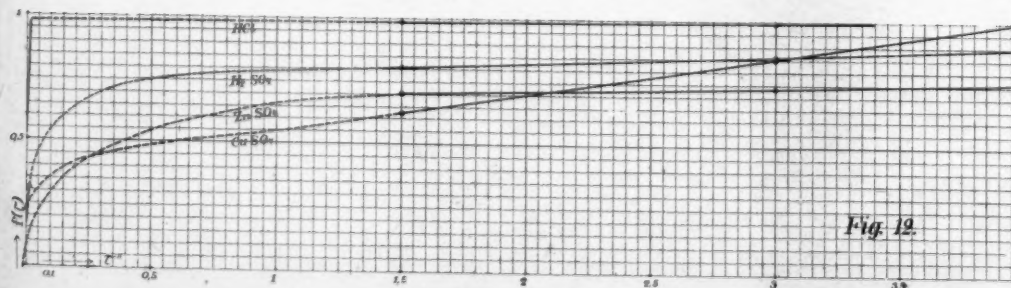
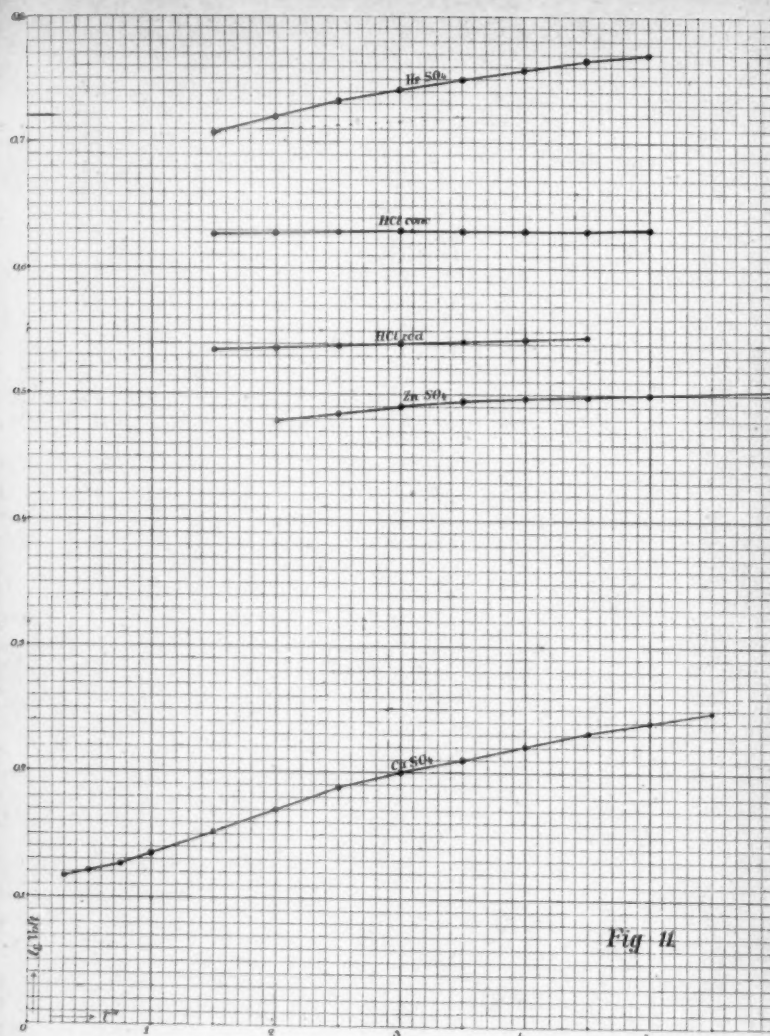


Fig. 6.

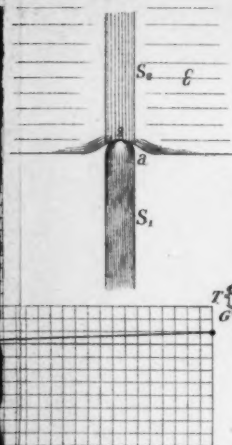


Fig. 10.

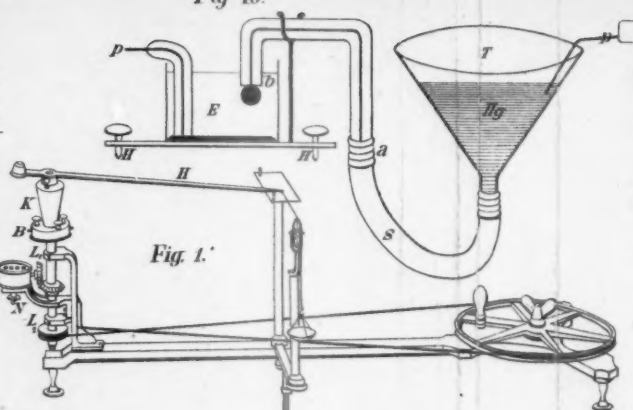


Fig. 1.

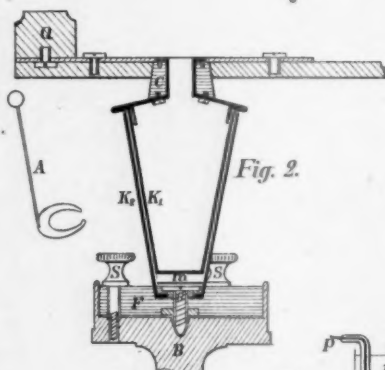


Fig. 2.

Fig. 3.

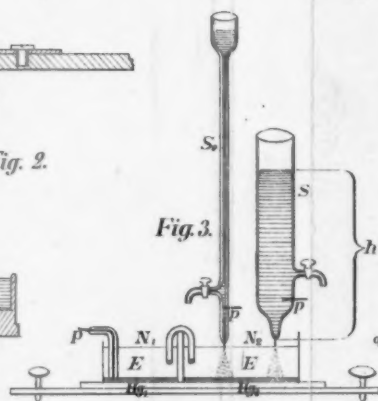


Fig. 7.

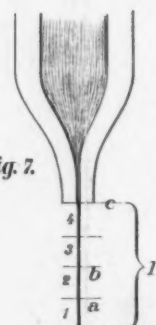


Fig. 4.

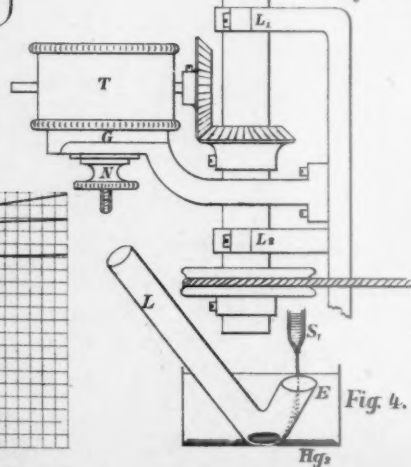


Fig. 9.

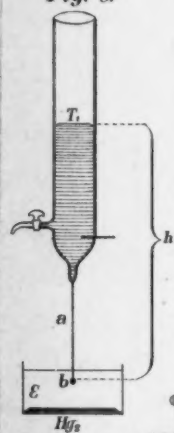


Fig. 12.

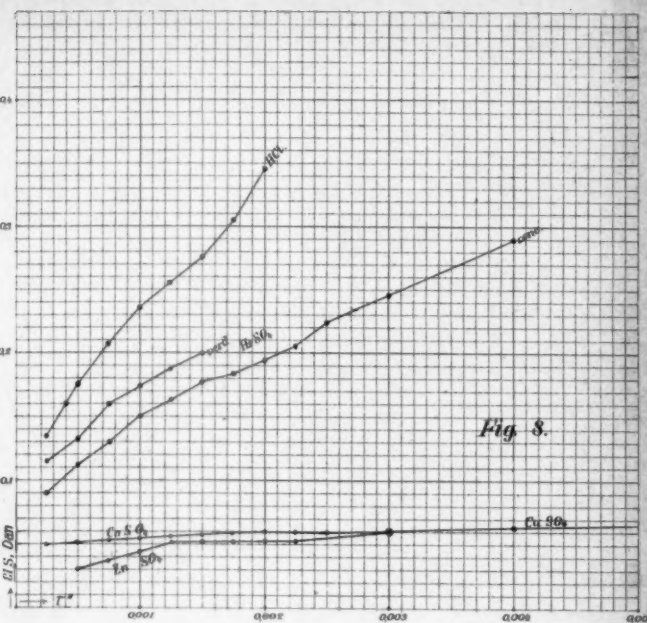


Fig. 8.

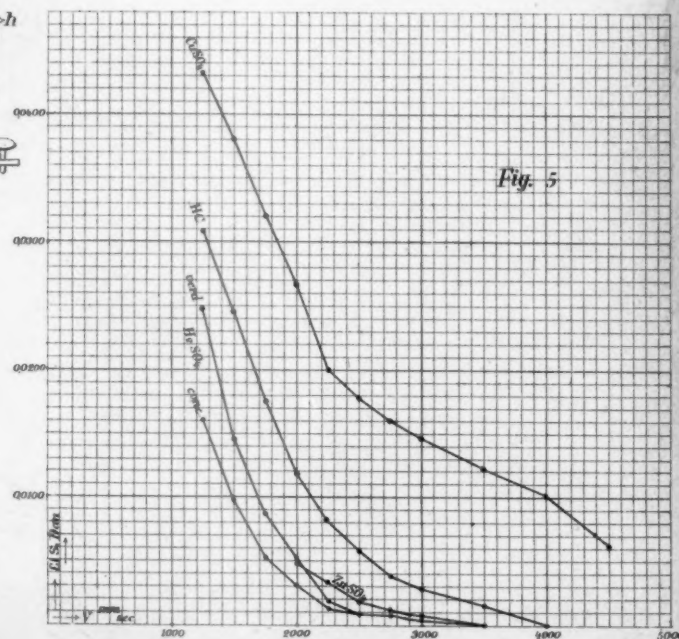
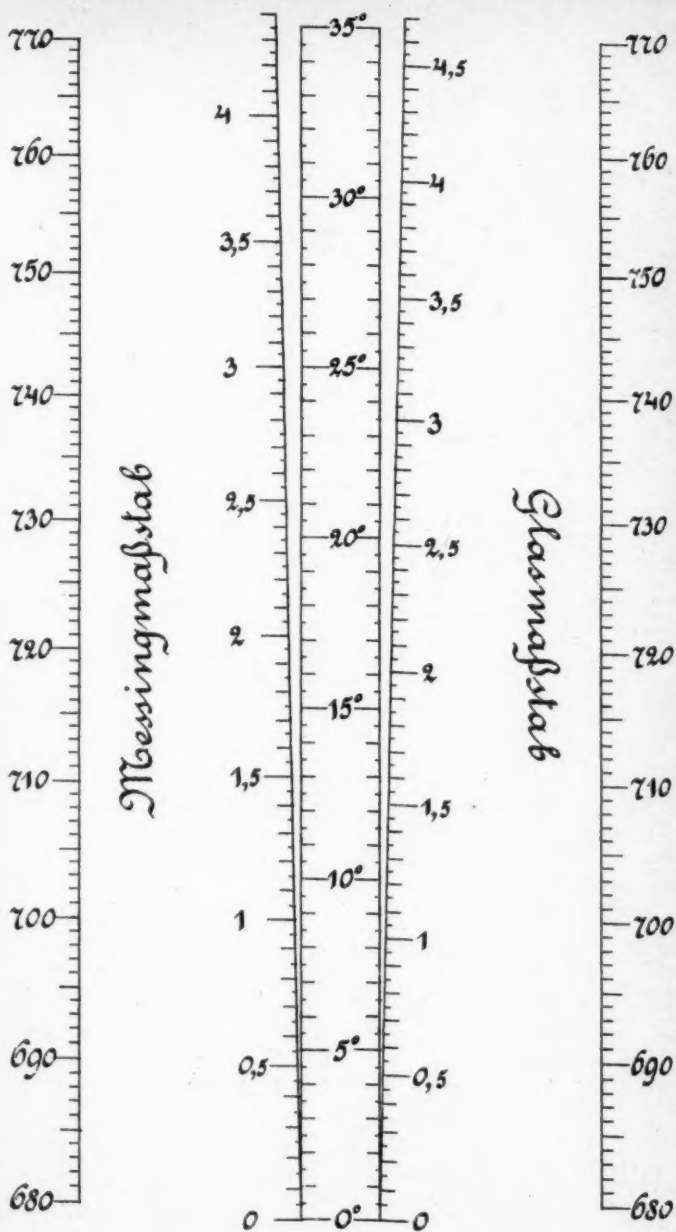


Fig. 5.





Mehmke



1890.

N<sup>o</sup> 12.

**ANNALEN**  
DER  
**PHYSIK UND CHEMIE.**

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREY, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

NEUE FOLGE.

BAND XLI. HEFT 4.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERT SIEBENUNDSECHZIGSTEN BANDES  
VIERTES HEFT.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT ZU BERLIN

UND INSBESONDERE DES HERREN

H. VON HELMHOLTZ

HERAUSGEGEBEN VON

**G. WIEDEMANN.**

MIT ZWEI TAFELN.



LEIPZIG, 1890.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIVS BARTH.

*Geschlossen am 15. November 1890.*



## Abonnements-Einladung.

Im unterzeichneten Verlag werden im Jahr 1891 in bisheriger Weise weiter erscheinen:

### **Annalen der Physik und Chemie**

Neue Folge,

unter Mitwirkung der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin,  
insbesondere des Herrn **H. von Helmholtz**

herausgegeben von

**G. Wiedemann,**

Jahrgang 1891 = Neue Folge, Band 42. 43. 44.

Preis für den in 12 Heften ausgegebenen Jahrgang von drei starken Bänden 36 Mark.

Ältere Jahrgänge der **Annalen der Physik** kauft die unterzeichnete Verlagsbuchhandlung zurück und bittet um Angebote.

### **Beiblätter zu den Annalen der Physik und Chemie,**

herausgegeben von **G. und E. Wiedemann.**

Band 15 = Jahrgang 1891.

Jährlich 12 Hefte. Preis 20 Mark.

Die Beiblätter enthalten bekanntlich von Fachgelehrten bearbeitete Berichte über die gesamte im laufenden Jahr erschienene physikalische Litteratur des In- und Auslandes mit Ausnahme der in den „Annalen“ veröffentlichten Abhandlungen, deren Titel jedoch, zur Herstellung einer vollständigen physikalischen Bibliographie, in das Jahresregister aufgenommen sind.

Der sehr starken Zunahme des Umfangs halber musste der Preis des Jahrgangs von 1891 ab auf 20 M. erhöht werden.

Die Bände 1–14 sind noch für 212 M. zu beziehen.

### **Journal für praktische Chemie**

Neue Folge,

herausgegeben von **E. von Meyer.**

Jahrgang 1891 = Band 43. 44. Preis 24 Mark.

Der ganzen Folge 151. 152. Band.

Das J. f. p. Ch. veröffentlicht Original-Abhandlungen aus allen Gebieten der organischen, der physikalischen und der technischen Chemie und erscheint von 1891 an wieder in jährlich 24 Heften (statt der bisherigen 22).

Alle Buchhandlungen und Postanstalten nehmen Bestellungen auf vorgenannte drei Zeitschriften jedoch nur für ganze Jahrgänge an, ebenso die Verlagsbuchhandlung

**Johann Ambrosius Barth in Leipzig.**

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1287

52



V  
4  
1

1881

X